FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

144. BAND

DRITTES HEFT

MIT 35 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1955

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Band 144 — **Inhaltsverzeichnis.** — Heft 3

Originalabhandlungen. Seite

Bonauguri, E., u. **G. Seniga,** Über den Mechanismus der KARL-FISCHER-Titration und eine neue Modifikation dieser Methode. Mit 1 Textabbildung 161

Bode, H., Systematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthyldithiocarbaminate in der Analyse. IV. Mitteilung. Die Bildung der Metall-Diäthyldithiocarbaminate und ihre Extrahierbarkeit in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Lösung. Mit 26 Textabbildungen 165

Ziegler, M., u. **O. Glemser,** Nachweis und photometrische Bestimmung von Nitrit mit Thioglykolsäure. Mit 3 Textabbildungen 187

Nielsch, W., Zur photometrischen Tellurbestimmung mit Thioharnstoff . . . 191

Theis, M., Ein neuer empfindlicher Nachweis des Berylliums 192

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem chemischen Institut der Universität Mailand.

Über den Mechanismus der Karl-Fischer-Titration und eine neue Modifikation dieser Methode.

Von

E. Bonauguri und G. Seniga.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 10. Mai 1954.)

Es ist bekannt, daß die Wasserbestimmung nach Karl Fischer[4] verhältnismäßig viele Schwierigkeiten bietet. Sie erzielt nur dann zuverlässige Ergebnisse, wenn die in absolutem Methanol gelöste Analysenprobe ungefähr die gleiche Reagensmenge verbraucht wie die Standardsubstanz, mit der der Titer des Karl-Fischer-Reagenses gestellt wurde. Wegen dieser Einschränkung sind verschiedene Versuche unternommen worden, die Methode zu modifizieren[2, 6].

Bei der Reaktion des Wassers mit der Reagenslösung werden folgende Umsetzungen angenommen:

$$J_2 + SO_2 + 3C_5H_5N + H_2O = C_5H_5N \cdot SO_3 + 2C_5H_5N \cdot HJ \qquad (1)$$

$$C_5H_5N \cdot SO_3 + CH_3OH = C_5H_5N\begin{<}{SO_4CH_3}{H} \qquad (2)$$

Hiernach würde je Mol Wasser 1 Mol Jod verbraucht. Läßt man das Methanol weg, so würde statt der Reaktion (2) folgende Umsetzung eintreten:

$$C_5H_5N \cdot SO_3 + H_2O = C_5H_5N\begin{<}{SO_4H}{H} \qquad (3)$$

und zwei Mole H_2O würden ein Mol Jod verbrauchen. Karl Fischer hat statt dessen folgende Umsetzung als wahrscheinlich angenommen:

$$J_2 + 2H_2O + 2C_5H_5N + (C_5H_5N)_2SO_2 = (C_5H_5N)_2H_2SO_4 + 2C_5H_5N \cdot HJ, \qquad (4)$$

wo ebenfalls $2H_2O$ mit 1 J_2 reagieren. Es ist klar, daß die Anwesenheit von Methanol den Reaktionsmechanismus weniger übersichtlich macht. Der Einfluß der Methanolmenge auf den Ablauf der Reaktion wurde bereits untersucht[3]. *Ein völliges Weglassen des Methanols aus dem Reagens* ist unmöglich, weil sonst innerhalb weniger Tage eine Zersetzung eintritt, die sich gewöhnlich bei Anwesenheit des Methanols erst innerhalb längerer Zeiträume vollzieht (etwa in zwei Monaten). Es gelang aber bisher auch nicht, das Methanol *im Reagens* durch ein anderes Lösungsmittel *zu ersetzen*[6].

Bei der Anwendung der Karl-Fischer-Titration auf ein ternäres System[1] haben wir festgestellt, daß bei wasserreichen Mischungen falsche Werte erhalten werden. Schuld daran konnte das Methanol sein, das man *zum Lösen und Verdünnen der Analysenprobe* verwendet. Wir haben deshalb den Einfluß dieses Methanols genau untersucht. Das Ergebnis unserer Versuche kann kurz dahin zusammengefaßt werden, daß bei allen Titrationen das *Verhältnis H_2O/Methanol* eine Rolle spielt. Man erhält also für ein und dieselbe Menge Wasser einen unterschiedlichen Verbrauch an Karl-Fischer-Reagens, wenn dieses Wasser in unterschiedlichen Mengen Methanol gelöst vorliegt. Hieraus folgt, daß man falsche

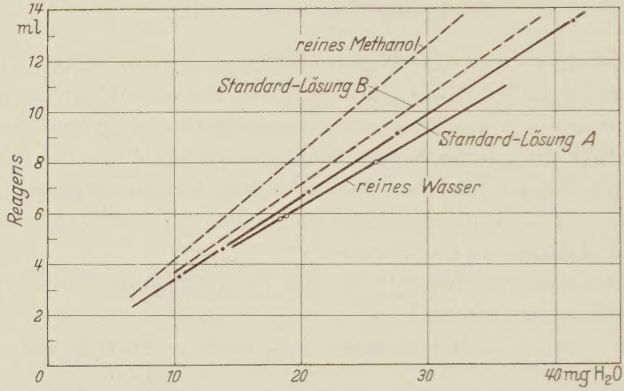


Abb. 1.

Werte erhält, wenn man Proben von verschiedenem Wassergehalt oder unterschiedliche Mengen einer Standardlösung immer mit derselben Methanolmenge versetzt, weil ja die Konzentration des Wassers in der Methanollösung jedesmal eine andere ist. Unterläßt man das Auffüllen mit Methanol und titriert statt dessen wachsende Mengen einer Standardlösung A von Wasser in Methanol, so kann man den Verbrauch an Reagens gegen die vorgelegte Menge Wasser graphisch auftragen. Wie die Tab. 1 und die Abb. 1 zeigen, erhält man eine Gerade (A). Die Steigung dieser Geraden ist charakteristisch für das bei der Standardlösung A herrschende Verhältnis H_2O/Methanol. Verwendet man eine an Wasser verdünntere Standardlösung B, so erhält man die Gerade B; für reines Methanol, das immer etwas Wasser enthält, ergibt sich die Grenzgerade M. Aus der Abb. 1 kann man leicht entnehmen, daß man für dieselbe Menge Wasser unterschiedliche Mengen Reagens verbraucht, je nachdem, ob man reines Wasser oder Wasser mit Hilfe der Lösung A oder B vorgelegt hat.

Weiter kann man folgern, daß es auch nicht möglich ist, für das Methanol, das im allgemeinen zum Verdünnen benutzt wird, einen Blindwert

zu bestimmen, und diesen von dem insgesamt für eine Probe gefundenen Verbrauch an Reagens abzuziehen, da ja beide Titrationen unter unterschiedlichen „Konzentrationsbedingungen", durchgeführt wurden. Dazu kommt noch, daß die Neigung der Geraden mit der Zeit variiert; mit frischem Reagens erhält man einen anderen Neigungskoeffizienten als mit gealtertem. Dies führt dazu, daß man mit frischem Reagens zu hohe, mit gealtertem Reagens zu niedrige Werte findet.

Tabelle 1. *Beziehung zwischen Wassermenge und Reagensverbrauch a) bei reinem Wasser, b) bei Wasser-Methanollösung mit dem Wassergehalt 13,82 mg H_2O/ml.*

Standard-Lösung 13,82 W. mg/ml			reines Wasser	
Lösung ml	Wasser mg	Reagens ml	Wasser mg	Reagens ml
0,75	10,37	3,50	18,48	5,80
1,0	13,82	4,60	18,942	5,90
1,5	20,73	6,80	25,823	8,00
2,0	27,64	9,10		
3,0	41,46	13,55		

Das Wesen eines Koeffizienten (Neigung der Geraden) wird deutlich, wenn man beachtet, daß SO_2 in großem Überschuß gegenüber der stöchiometrischen SO_2-Menge vorhanden ist. Dies bedeutet, daß auch die Reaktion

$$J_2 + SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HJ \qquad (4)$$

um so mehr begünstigt wird, je größer die anwesende Wassermenge ist. Wenn man die Reaktion (4) durch eine kleinere SO_2-Menge einschränkt, nehmen die Steigungen der Geraden zu, sie nähern sich der Diagonale.

Ferner konnte bewiesen werden, daß das als Zwischenprodukt bei den Reaktionen angenommene $C_5H_5N \cdot SO_3$ mit Wasser reagiert: In einer Standardlösung von Wasser in Methanol wurde der Verbrauch an KARL-FISCHER-Reagens festgestellt. Nach Zusatz von präparativ hergestelltem $C_5H_5N \cdot SO_3$* verbrauchte man weniger KARL-FISCHER-Reagens. Offensichtlich verlaufen also die Gleichungen 1 und 2 nicht glatt, sondern der Umsatz nach Gleichung 3 spielt auch eine Rolle.

Nach zahlreichen Versuchen haben wir schließlich gefunden, daß alle angegebenen Fehler klein und genau berechenbar werden, wenn man das Methanol, das zum Verdünnen der Analysenprobe dient, durch Dioxan ersetzt und ein folgendermaßen zusammengesetztes Reagens verwendet:

$$J_2 : SO_2 : C_5H_5N : CH_3OH = 1 : 2 : 9 : 16.$$

Dioxan kann leicht durch Destillation über Natrium entwässert werden. Mit einer geeigneten Menge an Dioxan stellt man den Blindver-

* Festes SO_3 wird in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert. Dazu tropft man bei 0° C Pyridin. Der weiße, kristalline Niederschlag wird filtriert, mit Eiswasser gewaschen und sorgfältig im Eisschrank mit oft erneuertem P_2O_5 getrocknet.

brauch des Lösungsmittels an Karl-Fischer-Reagens fest. Das Titrationsende wird dabei besser erkannt, wenn noch einige mg H_2O/ml vorhanden sind, als wenn der Gehalt an Wasser nur 1—2 mg/ml beträgt (Vermeidung der Eintrübung).

Mit einer Standardlösung, die etwa 15 mg H_2O/ml Dioxan enthält, stellt man sich eine Eichkurve her. Feste Analysenproben werden in Dioxan gelöst, flüssige Proben können direkt titriert werden.

Tabelle 2. *Wasserbestimmung nach der modifizierten Methode.*

Stoff	Einwaage g	theoret. Wassergehalt g	gefundener Wassergehalt in g		gefundener Wassergehalt in % des theoret. Gehalts		Mole H_2O je Mol Substanz
			im Trockenschrank	durch Titration	im Trockenschrank	durch Titration	
Citronensäure	1,2157	0,10413	0,0974	—	93,55	—	0,9355
	0,178	0,01529	—	0,014344	—	93,9	0,939
Oxalsäure	1,338	0,3825	0,4054	—	106	—	2,122
	0,121	0,034596	—	0,0367	—	106	2,122
	0,1152	0,0330	—	0,0352	—	106,5	2,138
Na-Acetat	1,0118	0,402	0,4036	—	100,6	—	3,017
	1,3205	0,524	0,5283	—	100,7	—	3,023
	0,1118	0,0444	—	0,04445	—	100,1	3,005
	0,1297	0,051505	—	0,05195	—	101,0	3,025
Natriumhydrogentartrat	0,8719	0,0825	0,0803	—	97,4	—	0,974
	0,1573	0,0149	—	0,01445	—	97	0,97
Brucin (mit $1H_2O$)	0,6716	0,0293	0,0283	—	96,6	—	0,966
	0,1527	0,006655	—	0,00641	—	96,3	0,963

In der Tab. 2 findet man eine Zusammenstellung der Titrationsergebnisse von einigen Substanzen, in denen der Wassergehalt außer durch Titration auch durch Trocknen im Trockenschrank genau bestimmt werden konnte. Die gute Übereinstimmung der Resultate beweist die Brauchbarkeit der vorliegenden Methode.

Über die Einzelheiten unserer Versuche wollen wir an anderer Stelle ausführlich berichten. (Berichte des italienischen Chemischen Nationalen Kongresses 1954.)

Literatur.

[1] Bonauguri, E.: Chim. e Ind. (Milano) **35**, 900 (1953). — [2] Ciusa, W., und E. Moroni: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 18 (1951), vgl. auch diese Z. **135**, 299 (1952). — [3] Eberius, E.: Diese Z. **137**, 81 (1952). — [4] Fischer, K.: Angew. Chem. **48**, 394 (1935). — [5] Johansson: Svensk Papperstidn. **50**, N. 11, Bl 24 (1947). — [6] Mitchell, J., and D. M. Smith: Aquametry, Interscience Publ. Inc., New York 1948.

Dr. Elisa Bonauguri, Istituto di Chimica industriale,
Via Saldini 50, Milano (Italien).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Mainz und dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.

Systematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthyldithiocarbaminate in der Analyse.

IV. Mitteilung.

Die Bildung der Metall-Diäthyldithiocarbaminate und ihre Extrahierbarkeit in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Lösung.

2. Teil.

Von

HELMUT BODE.

Mit 26 Textabbildungen.

(Eingegangen am 10. September 1954.)

In der 2. Mitteilung dieser Reihe[4] wurde beschrieben, in welcher Weise das Verhalten der verschiedenen Ionen gegenüber der Diäthyldithiocarbaminsäure* untersucht wurde. Die auf diesem Wege bei der Untersuchung der einzelnen Elemente gemachten Beobachtungen werden im folgenden mitgeteilt. Alle Angaben, die hierbei gemacht werden, beziehen sich auf die Versuchsbedingungen, wie sie in[4] geschildert sind.

Bei der Wiedergabe der Absorptionsspektren der DDTC-Verbindungen der einzelnen Elemente ist die Lichtabsorption in Prozenten gegen die Wellenlänge in $m\mu$ aufgetragen. In den Fällen, wo sich infolge der in[3] ausführlich beschriebenen Eigentümlichkeiten des Reagenses eine gewisse Unsicherheit bei der Bestimmung der Absorptionswerte nicht vermeiden ließ, sind die Kurven gestrichelt gezeichnet. Diese Unsicherheiten dürften jedoch durchweg den Betrag von 5% des gemessenen Wertes kaum überschreiten.

I. Gruppe.

I. Hauptgruppe.

Lithium(I), Natrium(I), Kalium(I), Rubidium(I) und Caesium(I) geben mit DDTC weder Fällungen, noch lassen sie sich mit DDTC und CCl_4 extrahieren.

---

* Im folgenden als DDTC bezeichnet.

I. Nebengruppe.

a) Kupfer(II). Formel: $Cu(DDTC)_2$.

Extrahierbarkeit. Aus Lösungen von p_H 4—11 quantitativ extrahierbar. Beim Arbeiten im alkalischen Gebiet setzt man der zu untersuchenden Lösung etwas NH_4Cl zu, um ein Ausfallen von Cu-Hydroxyd auszuschließen. Andernfalls ist die Extraktion von Cu unvollständig, da sich einmal ausgefallenes Cu-Hydroxyd nur zögernd mit DDTC umsetzt.

KCN. Die Cu-Fällung mit DDTC wird bei p_H 8—11 verhindert. Gefälltes Cu-DDTC löst sich bei Zugabe von KCN unter Entfärbung leicht auf. Bei p_H-Werten unterhalb 6 fällt Cu-DDTC auch bei Anwesenheit von KCN. Auch bei Anwesenheit von KCN werden geringe Anteile des in der Lösung vorhandenen Cu mit CCl_4 und DDTC extrahiert. Dieser Anteil ist um so geringer, je größer die KCN-Konzentration in der Lösung und je höher ihr p_H-Wert ist. Er läßt sich bis auf wenige Tausendstel Prozente herunterdrücken.

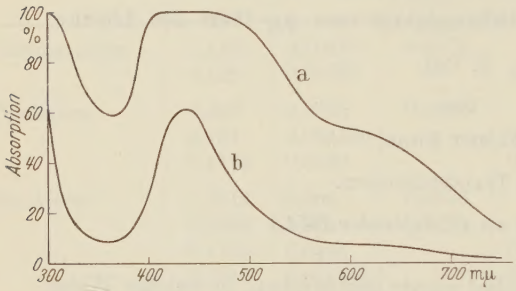


Abb. 1. Kupfer(II)-DDTC in CCl_4. *a* 100 μg Cu/25 ml. *b* 10 μg Cu/25 ml. d = 5,00 cm.

Komplexon. Bei p_H 4—11 ohne Einfluß.

Andere Ionen. Tartrat, Citrat, Glykokoll, Phosphat stören nicht. Bei Anwesenheit von Boraten werden zu niedrige Werte gefunden.

Absorptionsspektrum.* Cu-DDTC absorbiert im gesamten Wellenlängenbereich zwischen 800 und 300 mμ. Absorptionsmaximum bei 436 mμ (ε_λ = 13000)**, Absorptionsminimum bei 365 mμ (ε_λ = 1180). Zur Bestimmung geeignete Wellenlängen sind 436 mμ (für Cu-Mengen bis zu 20 μg/25 ml und einer Küvettenlänge von d = 5 cm) und 600 mμ (für Cu-Mengen bis zu 200 μg/25 ml und d = 5 cm) (Abb. 1).

Anwendbarkeit. Zu Trennungen und zur quantitativen Bestimmung des Cu bei p_H 5—11 geeignet[32]. Wichtig ist die Möglichkeit, durch Zugabe von Komplexon und Arbeiten oberhalb p_H 10 alle störenden Elemente bis auf Bi, Au, Pd, Pt, Os und Tl auszuschließen; bei schnellem Arbeiten stören kleine Mengen von Rh, Ru, Ir nicht, da diese Elemente mit DDTC nur mit großer Verzögerung reagieren. Führt man die Messungen bei 600 mμ durch, so stört nur Au.

b) Silber(I). Formel: Ag(DDTC).

Extrahierbarkeit. Aus Lösungen von p_H 4—11 quantitativ extrahierbar. Im alkalischen Gebiet muß man etwas Ammoniak oder NH_4Cl zusetzen, um ein Ausfallen von Silberoxyd oder -carbonat zu vermeiden.

KCN. Die Fällung von Ag-DDTC wird bei p_H-Werten oberhalb 8 verhindert. Die gefällte Verbindung löst sich leicht bei Zugabe von KCN, während sie sich

* Der Beschreibung der Absorptionsspektren sind die für 100 μg des betreffenden Elementes in 25 ml und d = 5 cm gefundenen Werte zugrunde gelegt.

** ε_λ = molarer dekadisch-logarithmischer Extinktionskoeffizient in $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

bei p_H-Werten unterhalb 7 auch bei Anwesenheit von KCN bildet. Hinsichtlich der Extraktion von Ag-DDTC aus KCN-haltigen Lösungen gilt das gleiche wie für Cu.

Komplexon. Bei p_H 4—11 ohne Einfluß.

Andere Ionen. Citrat, Tartrat, Borat, Phosphat, Glykokoll stören nicht, sofern nicht so gearbeitet wird, daß es zur Reduktion des Ag zum Metall kommt.

Absorptionsspektrum. Die Lösung von Ag-DDTC absorbiert im Bereich des sichtbaren Lichtes nicht merklich. Keine Maxima oder Minima. Zu quantitativen Bestimmungen ist die Lösung von Ag-DDTC in CCl_4 ungeeignet (Abb. 2).

Anwendbarkeit. Zu Trennungen geeignet. Zur quantitativen Ag-Bestimmung kann im Prinzip die Messung der bei DDTC-Zusatz auf-

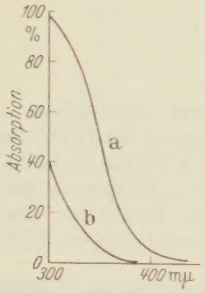


Abb. 2. Silber(I)-DDTC in CCl_4.
a 100 μg Ag/25 ml.
b 10 μg Ag/25 ml. d = 5,00 cm.

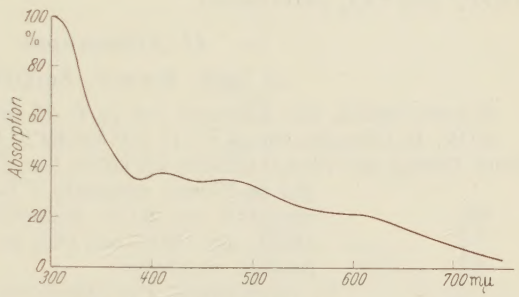


Abb. 3. Gold-DDTC in CCl_4. 100 μg Au/25 ml. d = 5,00 cm.

tretenden Trübung herangezogen werden, was aber keinerlei Vorteile gegenüber anderen bekannten und empfindlicheren Methoden zur Bestimmung kleiner Mengen Ag böte.

c) Gold(III)*.

Extrahierbarkeit. Aus Lösungen von p_H 4—11 unvollständig extrahierbar. Stets tritt neben der Bildung von Au-DDTC in wechselndem Ausmaße Reduktion zu elementarem Au auf, das sich als feiner Schleier an der Grenzfläche Wasser-CCl_4 sammelt. Im alkalischen Gebiet ist der Anteil an reduziertem Au geringer als im sauren Gebiet, wo gelegentlich überhaupt kein Au im Extrakt gefunden wird. Eine einigermaßen vollständige Überführung von Au in die DDTC-Verbindung gelang nur so, daß zu einer Pufferlösung von p_H 9, die überschüssiges Reagens enthielt, langsam unter Rühren verdünnte Au-Lösung gegeben wurde.

KCN. Bei p_H-Werten von 8—11 läßt sich Au, falls KCN zugegen ist, weder mit DDTC fällen, noch mit DDTC und CCl_4 extrahieren. Ausgefälltes Au-DDTC löst sich bei KCN-Zusatz leicht unter Entfärbung auf.

Komplexon. Aus Au-Lösungen von p_H 4—11 beginnt sich bei Komplexonzusatz langsam kolloides Au auszuscheiden. Die Bildung und Extraktion des Au-DDTC wird durch anwesendes Komplexon nicht verhindert, einmal ausgeschiedenes kolloides Au setzt sich jedoch nicht mehr um.

Absorptionsspektrum. Merkliche Absorption im gesamten Wellenlängengebiet zwischen 800 und 300 mμ. Starkes Ansteigen des Extinktionskoeffizienten unterhalb 380 mμ. Flache Maxima bei 410 mμ ($\varepsilon_\lambda \sim 1970$) und 474 mμ ($\varepsilon_\lambda \sim 1850$), flache Minima bei 386 mμ ($\varepsilon_\lambda \sim 1850$) und 450 mμ ($\varepsilon_\lambda \sim 1790$) (Abb. 3).

* Formeln für die DDTC-Verbindungen sind nur dann angegeben, wenn sie durch Versuche gesichert werden konnten.

Anwendbarkeit. Weder zu Trennungen noch zu Bestimmungen geeignet, auch als qualitativer Nachweis bedeutungslos. Wird Au jedoch nicht beseitigt oder durch KCN maskiert, so stört es bei der Bestimmung aller Elemente.

II. Gruppe.

II. Hauptgruppe.

Beryllium(II), Magnesium(II), Calcium(II), Strontium(II) und Barium(II) geben mit DDTC weder Fällungen, noch lassen sie sich mit DDTC und CCl_4 extrahieren.

II. Nebengruppe.

a) Zink. Formel: $Zn(DDTC)_2$.

Extrahierbarkeit. Aus Lösungen von p_H 4—11 quantitativ extrahierbar.

KCN. In Lösungen von p_H 8—11 tritt bei KCN-Anwesenheit bei DDTC-Zusatz keine Fällung auf. Einmal gefälltes Zn-DDTC löst sich bei KCN-Zusatz leicht auf. Bei p_H-Werten unterhalb 7 fällt $Zn(DDTC)_2$ auch bei Anwesenheit von KCN. Hinsichtlich der Extraktion von Zn-DDTC mit DDTC und CCl_4 bei Anwesenheit von KCN gilt dasselbe wie für Cu.

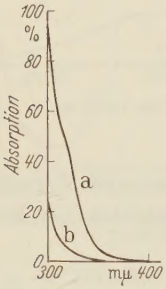


Abb. 4. Zink(II)-DDTC in CCl_4. *a* 100 μg Zn/25 ml. *b* 10 μg Zn/25 ml. d = 5,00 cm.

Komplexon. Die Fällung und Extraktion von $Zn(DDTC)_2$ wird bei p_H 5—11 vollkommen verhindert, unterhalb p_H 5 ist die Extraktion unvollständig. Bei p_H 4 wird auch bei Anwesenheit von Komplexon mit DDTC eine Fällung erhalten.

Andere Ionen. Tartrat, Citrat, Glykokoll und kleine Mengen Ammoniak stören nicht. Größere Ammoniak- oder Ammoniumsalzmengen verhindern die Extraktion. Bei Anwesenheit von Phosphaten ist die Auflösung des bei Reagenszusatz ausfallenden Niederschlages im CCl_4 stark verzögert.

Absorptionsspektrum. Die Absorption einer $Zn(DDTC)_2$-Lösung in CCl_4 beginnt erst unterhalb 360 mμ merklich zu werden. Keine Maxima oder Minima. Die Lösung von Zn-DDTC in CCl_4 ist zu quantitativen Bestimmungen nicht geeignet (Abb. 4).

Anwendbarkeit. Zu Trennungen geeignet. Zu quantitativen Bestimmungen ist die Messung der bei DDTC-Zusatz auftretenden Trübung vorgeschlagen worden[2, 8, 20].

b) Cadmium(II). Formel: $Cd(DDTC)_2$.

Extrahierbarkeit. Aus Lösungen von p_H 4—11 quantitativ extrahierbar. (Nach [27] ist die Cd-DDTC-Verbindung in CCl_4 unlöslich. Diese Angabe ist unrichtig. Bis zu 1 mg Cd ließen sich mit DDTC und 25 ml CCl_4 glatt extrahieren.) Im alkalischen Gebiet muß man etwas Weinsäure oder Ammonsalz zusetzen, um ein Ausfallen von Cd-Hydroxyd zu verhindern, andernfalls ist die Extraktion des Cd unvollständig.

KCN. Bei p_H 8—11 ohne Einfluß.

Komplexon. Aus komplexonhaltigen Lösungen von p_H 8 und darüber wird Cd weder durch DDTC gefällt, noch läßt es sich mit DDTC und CCl_4 extrahieren. Bei p_H 4—6 ist auch bei Anwesenheit von Komplexon Fällung und unvollständige Extraktion von Cd-DDTC möglich.

Andere Ionen. Citrat, Phosphat (nur bei Anwesenheit von Tartrat), Borat, Tartrat und Glykokoll stören nicht.

Absorptionsspektrum. Die Absorption einer $Cd(DDTC)_2$-Lösung in CCl_4 beginnt erst unterhalb etwa 360 mμ merklich zu werden. Keine Maxima oder Minima. Die Lösung von $Cd(DDTC)_2$ in CCl_4 ist zu quantitativen Cd-Bestimmungen nicht geeignet (Abb. 5).

Anwendbarkeit. Zu Trennungen geeignet. Die bei DDTC-Zusatz auftretende Trübung ist zur quantitativen Bestimmung von Cd geeignet. Besonders bemerkenswert ist die Möglichkeit der glatten Trennung des

Abb. 5. Cadmium(II)-DDTC in CCl_4. *a* 100 μg Cd/25 ml. *b* 10 μg Cd/25 ml. d = 5,00 cm.

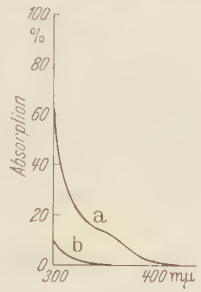


Abb. 6. Quecksilber(II)-DDTC in CCl_4. *a* 100 μg Hg/25 ml. *b* 10 μg Hg/25 ml. d = 5,00 cm.

Cd vom Zn durch Extraktion des ersten mit DDTC und CCl_4 bei p_H 11 aus KCN-haltigen Lösungen. Unter diesen Bedingungen werden außer Cd nur noch Bi, Tl und Pb extrahiert.

c) Quecksilber(II). Formel: $Hg(DDTC)_2$.

Extrahierbarkeit. Aus Lösungen von p_H 4—11 quantitativ extrahierbar.

KCN. Unterhalb p_H 8,5 tritt auch bei Anwesenheit von KCN mit DDTC Fällung ein. Hinsichtlich der Extrahierbarkeit des $Hg(DDTC)_2$ aus KCN-haltigen Lösungen gilt Analoges wie bei Cu, nur ist unter sonst gleichen Bedingungen der prozentische Anteil von extrahiertem Hg größer als bei Cu.

Komplexon. Bei p_H 4—11 ohne Einfluß.

Andere Ionen. Citrat, Tartrat, Borat, Phosphat, Glykokoll stören nicht.

Absorptionsspektrum. $Hg(DDTC)_2$ in CCl_4 zeigt nur unterhalb etwa 400 mμ eine merkliche Lichtabsorption. Keine Maxima oder Minima. Zu quantitativen Bestimmungen des Hg nicht geeignet (Abb. 6).

Anwendbarkeit. Zu Trennungen geeignet. Die bei DDTC-Zusatz in Hg-Lösungen auftretende Trübung kann im Prinzip zur quantitativen Hg-Bestimmung verwendet werden, was aber kaum Vorteile gegenüber anderen bekannten und empfindlicheren Methoden zur Bestimmung kleiner Mengen Hg bieten würde.

III. Gruppe.

III. Hauptgruppe.

Aluminium(III), Scandium(III), Yttrium(III) und Lanthan(III) geben mit DDTC weder Fällungen, noch lassen sie sich mit DDTC und CCl_4

extrahieren. Andere Seltene Erden wurden nicht untersucht, es ist unwahrscheinlich, daß sie bei den beschriebenen Bedingungen im Verhalten von den oben genannten Elementen abweichen.

III. Nebengruppe.

a) Gallium(III). Formel: $Ga(DDTC)_3$[9].

Extrahierbarkeit. Nur aus Lösungen mit einem p_H-Wert unterhalb 5,5 extrahierbar. Wieweit diese Extraktion vollständig ist, wurde nicht festgestellt.

Komplexon. Anwesenheit von Komplexon verhindert sowohl die Fällung als auch die Extraktion von $Ga(DDTC)_3$ im untersuchten p_H-Bereich.

Absorptionsspektrum. Wegen der Zersetzlichkeit des Reagenses und wegen dessen Löslichkeit in CCl_4 bei den zur Extraktion des $Ga(DDTC)_3$ erforderlichen p_H-Werten war ein genaues Aufnehmen des Absorptionsspektrums vom Ga-DDTC in CCl_4 nicht möglich. Es läßt sich nur so viel sagen, daß die Verbindung praktisch nur im UV absorbiert und daß die Absorption bei 320–300 mμ beträchtlich ist. Keine Maxima oder Minima. Zur quantitativen Bestimmung von Ga ungeeignet.

Anwendbarkeit. Weder zu Trennungen noch zur Bestimmung von Ga geeignet.

b) Indium(III). Formel: $In(DDTC)_3$.

Extrahierbarkeit. Aus Lösungen von p_H 4—10 quantitativ extrahierbar. Bei p_H-Werten oberhalb 10 tritt in In-Lösungen, die tartrat-, Na_2CO_3- und $NaHCO_3$-haltig sind, bei DDTC-Zusatz eine Trübung auf. Diese erscheint zögernd und läßt sich nur durch längeres Schütteln mit CCl_4 extrahieren. Nach einigen Minuten tritt in der nach Extraktion klaren wäßrigen Phase erneut Trübung auf. Es scheint möglich, auch bei p_H-Werten über 10 eine quantitative Extraktion des In zu erreichen.

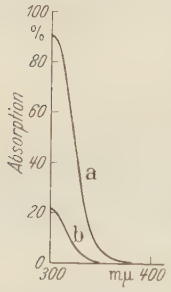


Abb. 7. Indium(III)-DDTC in CCl_4. *a* 100 μg In/25 ml. *b* 10 μg In/25 ml. d = 5,00 cm

KCN. Bei p_H 8—11 ohne Einfluß.

Komplexon. Aus komplexonhaltigen Lösungen von p_H 7 bis 11 läßt sich $In(DDTC)_3$ weder fällen noch extrahieren, unterhalb p_H 7 wird In unvollständig extrahiert. Bei p_H 4 fällt nach DDTC-Zusatz sofort $In(DDTC)_3$, bei p_H 5—6 dagegen nur zögernd im Verlaufe einiger Minuten.

Andere Ionen. Tartrat und Citrat stören nicht. Bei Anwesenheit von Phosphat verläuft die Extraktion unvollständig.

Absorptionsspektrum. Die CCl_4-Lösung von $In(DDTC)_3$ zeigt eine nennenswerte Absorption erst bei Wellenlängen unterhalb etwa 360 mμ. Ein Maximum befindet sich bei 305 mμ. Zur quantitativen In-Bestimmung nicht geeignet (Abb. 7).

Anwendbarkeit. Wenn auch nach Form des Absorptionsspektrums und Größe des Extinktionskoeffizienten eine quantitative In-Bestimmung durch Absorptionsmessung einer CCl_4-Lösung von $In(DDTC)_3$ bei 305 mμ möglich scheint, so dürfte dem wegen der Vielzahl der in diesem Wellenlängengebiet auftretenden Störungen kaum Bedeutung zukommen, zumal eine Trübungsmessung etwa das gleiche leisten dürfte. Die Überführung des In-DDTC in CuDDTC und Bestimmung des letzteren sollte möglich sein. Zu Trennungen ist $In(DDTC)_3$ geeignet[7], es ist auch zur gravimetrischen In-Bestimmung vorgeschlagen worden[12].

c) Thallium(I). Formel: Tl(DDTC).

Extrahierbarkeit. Aus Lösungen von p_H 4—11 quantitativ extrahierbar.

KCN. Bei p_H 8—11 ohne Einfluß.

Komplexon. Aus komplexonhaltigen Lösungen von p_H 8—11 läßt sich Tl(I) mit DDTC weder fällen noch mit DDTC und CCl_4 extrahieren. Unterhalb p_H 8 läßt sich Tl(DDTC) unvollständig extrahieren. Bei p_H 4—6,5 tritt auch bei Anwesenheit von Komplexon Ausfällung von Tl(DDTC) ein. Die Oxydation von Tl(I) zu Tl(III) wird durch anwesendes Komplexon nicht verhindert. Aus komplexonhaltigen Lösungen wird bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln Tl(III)-DDTC extrahiert.

Andere Ionen. Tartrat, Phosphat, Citrat, Borat, Glykokoll stören nicht.

Absorptionsspektrum. Eine Lösung von Tl(DDTC) in CCl_4 zeigt eine nennenswerte Lichtabsorption erst unterhalb etwa 390 mμ. Keine Maxima oder Minima. Für quantitative Bestimmungen ungeeignet (Abb. 8).

Anwendbarkeit. Zu Trennungen geeignet. Bei p_H 11 und Anwesenheit von KCN wird Tl(I) nur von Bi, Cd und Pb begleitet. Zu quantitativen Bestimmungen durch Trübungsmessung geeignet.

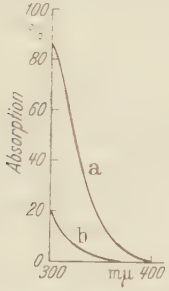


Abb. 8. Thallium(I)-DDTC in CCl_4. *a* 100 μg Tl/25 ml. *b* 10 μg Tl/25 ml. d = 5,00 cm.

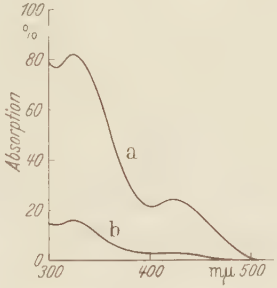


Abb. 9. Thallium(III)-DDTC in CCl_4. *a* 100 μg Tl/25 ml. *b* 10 μg Tl/25 ml. d = 5,00 cm.

d) Thallium(III). Formel: $Tl(DDTC)_3$.

Extrahierbarkeit. Aus Lösungen von p_H 4—11 quantitativ extrahierbar.

KCN. Bei p_H 8—11 ohne Einfluß.

Komplexon. Bei p_H 4—11 ohne Einfluß.

Andere Ionen. Tartrat, Citrat, Borat, Glykokoll stören nicht.

Absorptionsspektrum. Die Absorption einer Tl(III)-DDTC-Lösung in CCl_4 beginnt bei 550 mμ merklich zu werden. Nach kürzeren Wellenlängen hin nehmen die Absorptionswerte zu. Ein Absorptionsmaximum befindet sich bei 426 mμ (ε_λ = 1330), ein Minimum der Absorption bei 402 mμ (ε_λ = 1160). Zu quantitativen Bestimmungen (für Tl-Mengen bis zu 600 μg/25 ml und d = 5 cm) sind Messungen bei 426 mμ geeignet (Abb. 9).

Anwendbarkeit. Zu Trennungen und zur quantitativen photometrischen Bestimmung nicht zu kleiner Tl-Mengen geeignet. Bei der Extraktion aus komplexon- und KCN-haltigen Lösungen von p_H 11 ist Bi das einzige Element, das Tl(III) begleitet.

IV. Gruppe.

IV. Hauptgruppe.

a) Germanium(IV).

Bei der beschriebenen Arbeitsweise konnten keine Anzeichen für die Bildung einer Verbindung zwischen Ge(IV) und DDTC gefunden werden. es läßt sich unter Verwendung dieses Reagenses weder fällen noch extrahieren.

b) Zinn(IV).

Extrahierbarkeit. Aus Lösungen von p_H 4—5,8 quantitativ extrahierbar.

Komplexon. Aus komplexonhaltigen Lösungen unterhalb p_H 5 unvollständig extrahierbar, die Ausfällung von Sn(IV)-DDTC erfolgt nur zögernd.

Andere Ionen. Tartrat, Citrat stören nicht.

Absorptionsspektrum. Das Absorptionsspektrum einer Lösung von Sn-DDTC in CCl_4 liegt im Wellenlängengebiet unterhalb etwa 600 mμ. Keine Maxima oder Minima. Da sich bei 400 mμ ein Gebiet befindet, in dem die Absorptionswerte bei abnehmender Wellenlänge nur wenig zunehmen, lassen sich hier Messungen zum Zwecke der quantitativen Bestimmung von Sn (30—300 μg Sn/25 ml und d = 5 cm) durchführen (Abb. 10).

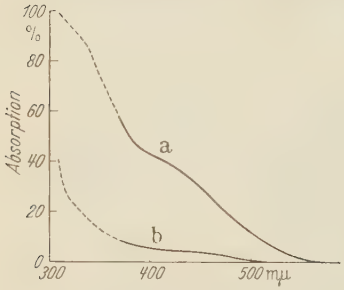


Abb. 10. Zinn(IV)-DDTC in CCl_4. *a* 100 μg Sn/25 ml. *b* 10 μg Sn/25 ml. d = 5,00 cm.

Anwendbarkeit. Zu Trennungen geeignet. Da die Zahl der bekannten photometrischen Verfahren zur Bestimmung von Zinn nicht sehr groß ist, kann die Möglichkeit, Sn unter Verwendung von DDTC zu bestimmen, durchaus von Interesse sein. Die Tatsache, daß man genötigt ist, in einem p_H-Bereich zu arbeiten, in dem die Zersetzung des Reagenses schon merklich ist, läßt es allerdings zweckmäßig erscheinen. an Stelle von DDTC das beständigere Pyrrolidindithiocarbaminat zu verwenden.

c) Blei(II). Formel: $Pb(DDTC)_2$.

Extrahierbarkeit. Bei p_H 4—11 quantitativ extrahierbar.

KCN. Bei p_H 8—11 ohne Einfluß.

Komplexon. Aus komplexonhaltigen Lösungen von p_H 7 und höher läßt sich Pb unter Anwendung von DDTC weder fällen noch extrahieren. Unterhalb p_H 7 ist die Extraktion mit DDTC und CCl_4 unvollständig. Bei p_H 6 tritt nach kurzem Stehen eine schwache Trübung auf, bei p_H 4—5 anscheinend vollständige Fällung.

Andere Ionen. Citrat, Tartrat, Glykokoll stören nicht, aus phosphat- und borathaltigen Lösungen werden streuende und zu niedrige Werte gefunden.

Absorptionsspektrum. Lösungen von $Pb(DDTC)_2$ in CCl_4 absorbieren merklich erst bei Wellenlängen unterhalb etwa 410 mμ. Keine Maxima oder Minima. Zu quantitativen Bestimmungen nicht geeignet (Abb. 11).

Anwendbarkeit. Zu Trennungen geeignet. DDTC ist zur Extraktion von Pb aus Lösungen von Pflanzenaschen verwendet worden[18]. Bei der Extraktion mit CCl_4 und DDTC aus KCN-haltigen Lösungen von p_H 11

wird Pb nur von Bi, Cd und Tl begleitet. Die bei Zugabe von DDTC zu einer Pb-Lösung auftretende Trübung ist zur quantitativen Pb-Bestimmung durch Trübungsmessung ausgenutzt worden[20]. Ein solches Vorgehen dürfte aber nur von untergeordneter Bedeutung sein. Zweckmäßiger ist es, das an das Pb gebundene DDTC durch Schütteln des CCl_4-Extraktes mit einer Kupferlösung in $Cu(DDTC)_2$ zu überführen und dessen Absorption zu messen.

IV. Nebengruppe.

Titan(IV), Zirkon(IV) und Thorium(IV) geben mit DDTC weder Fällungen, noch lassen sie sich mit DDTC und CCl_4 extrahieren. Hafnium stand nicht zur Verfügung.

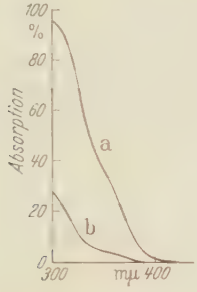


Abb. 11. Blei(II)-DDTC in CCl_4. *a* 100 μg Pb/25 ml. *b* 10 μg Pb 25 ml. d = 5,00 cm.

Abb. 12. Arsen(III)-DDTC in CCl_4. *a* 100 μg As/25 ml. *b* 10 μg As/25 ml. d = 5,00 cm.

V. Gruppe.

V. Hauptgruppe.

a) Arsen(III).

Extrahierbarkeit. Aus Lösungen von p_H 4 –5,8 quantitativ extrahierbar. Nach[27] gibt As in Mengen bis zu 8 mg weder eine Färbung noch einen Niederschlag mit DDTC, doch ist hier keine Angabe über den p_H-Wert der Lösung gemacht.

Komplexon. Bei p_H 4—5,8 ohne Einfluß.

Andere Ionen. Citrat, Tartrat, Phosphat stören nicht.

Absorptionsspektrum. Lösungen von As-DDTC absorbieren das Licht nur im UV-Bereich. Keine Maxima oder Minima. Zu quantitativen As-Bestimmungen nicht geeignet (Abb. 12).

Anwendbarkeit. Zu Trennungen geeignet. Das Diäthylammoniumdiäthyldithiocarbaminat wurde zur Abtrennung des As aus Lösungen verwendet, die nach der Zersetzung organischen Materials mit H_2SO_4, HNO_3 und $HClO_4$ erhalten waren[29]. Die bei DDTC-Zusatz zu As(III)-Lösungen auftretende Trübung bietet eine Möglichkeit zur quantitativen As-Bestimmung, doch verwendet man an Stelle des DDTC besser das bei den in Frage kommenden p_H-Werten wegen seiner überlegenen Beständigkeit geeignetere Pyrrolidindithiocarbaminat.

b) Antimon(III). Formel: $Sb(DDTC)_3$.

Extrahierbarkeit. Aus Lösungen von p_H 4—9,5 extrahierbar. Nach[27] gibt Sb in Mengen bis zu 8 mg mit DDTC weder eine Färbung noch einen Niederschlag, doch gibt der Verfasser keinen Hinweis auf den p_H-Wert der Lösung. Das bei p_H-Werten zwischen 8,2 und 9,5 bei DDTC-Zusatz mehr oder weniger vollständig ausfallende $Sb(DDTC)_3$ wird leicht vom CCl_4 aufgenommen; bei niedrigeren p_H-Werten blieb die wäßrige Phase hingegen auch nach einer Schütteldauer von mehreren Minuten noch durch nicht extrahiertes $Sb(DDTC)_3$ getrübt. Die Form des an solchen Extrakten gemessenen Absorptionsspektrums war gegenüber dem des $Sb(DDTC)_3$ unverändert, die gemessenen Absorptionswerte waren natürlich entsprechend der Unvollständigkeit der Extraktion niedriger. Für ein quantitatives Arbeiten ist deshalb nur der p_H-Bereich 8,2—9,5 geeignet.

KCN. Bei p_H 8—9,5 ohne Einfluß.

Komplexon. Bei p_H 4—9,5 ohne Einfluß.

Andere Ionen. Citrat, Tartrat, Borat stören nicht. Bei Anwesenheit von Phosphat werden schwankende und zu niedrige Werte erhalten.

Absorptionsspektrum. Die Absorption einer Sb-DDTC-Lösung in CCl_4 beginnt unterhalb etwa 450 mμ merklich zu werden. Keine Maxima oder Minima. Ein Gebiet etwas weniger steilen Anstiegs der Absorptionsbande besitzt das Sb bei 350 mμ (ε_λ = 3370). Bei dieser Wellenlänge lassen sich quantitative photometrische Bestimmungen von Sb durchführen (10—120 μg Sb 25 ml und d = 5 cm) (Abb. 13).

Anwendbarkeit. Zu Trennungen geeignet. Bei der Extraktion aus komplexon- und KCN-haltigen Lösungen von p_H 9,2 wird Sb nur von

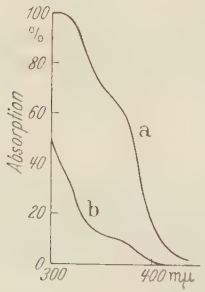


Abb. 13. Antimon(III)-DDTC in CCl_4. *a* 100 μg Sb/25 ml. *b* 10 μg Sb/25 ml. d = 5,00 cm.

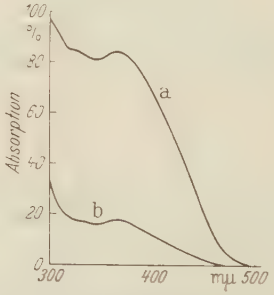


Abb. 14. Wismut(III)-DDTC in CCl_4. *a* 100 μg Bi/25 ml. *b* 10 μg Bi/25 ml. d = 5,00 cm.

Bi, Te und Tl(III) begleitet. Bei größeren Mengen Hg, As, Se und Cu stören jedoch auch diese Elemente. Da die Zahl der bekannten Verfahren zur photometrischen Sb-Bestimmung begrenzt ist, verdient die durch die Anwendbarkeit von DDTC für diesen Zweck gebotene neue Möglichkeit Beachtung, zumal sie bequem und mit recht guter Genauigkeit durchgeführt werden kann, falls die zur Messung angewandte Wellenlänge mit ausreichender Genauigkeit reproduziert wird. Eine weitere Möglichkeit zur photometrischen Sb-Bestimmung unter Verwendung von DDTC ist dadurch gegeben, daß man das Sb-DDTC bei p_H 9,2 mit DDTC und CCl_4 extrahiert und dann das an Sb gebundene DDTC durch

Schütteln des Extraktes mit einer Kupferlösung in $Cu(DDTC)_2$ überführt, dessen Absorption dann gemessen wird.

c) Wismut(III). Formel: $Bi(DDTC)_3$.

Extrahierbarkeit. Aus Lösungen von p_H 4—11 quantitativ extrahierbar.

KCN. Bei p_H 8—11 ohne Einfluß.

Komplexon. Bei p_H 4—11 ohne Einfluß.

Andere Ionen. Tartrat und Citrat stören nicht. Bei Anwesenheit von Tartrat stören auch Phosphat und Borat nicht.

Absorptionsspektrum. Das Absorptionsspektrum des $Bi(DDTC)_3$ liegt im Wellenlängenbereich unterhalb etwa 500 mμ. Ein Absorptionsmaximum befindet sich bei 366 mμ (ε_λ = 8620), ein flaches Absorptionsminimum bei 345 mμ (ε_λ = 7530). Messungen bei 366 mμ sind zur quantitativen photometrischen Bestimmung von Bi (5—100 μg Bi/25 ml und d = 5 cm) geeignet (Abb. 14).

Anwendbarkeit. Zu Trennungen und zur quantitativen Bi-Bestimmung durch photometrische Messung vorzüglich geeignet. Aus komplexon- und KCN-haltigen Lösungen von p_H 11 wird außer Bi nur noch Tl(III) extrahiert.

V. Nebengruppe.

a) Vanadium(V).

Extrahierbarkeit. Aus Lösungen von p_H 4—5,9 quantitativ extrahierbar.

Komplexon. Bei Anwesenheit von Komplexon ist die Extraktion von V als V-DDTC bei p_H 5—6 unvollständig, wird aber nicht vollkommen verhindert. Die Ausfällung von V-DDTC setzt in komplexonhaltiger Lösung von p_H 5 gegenüber einer komplexonfreien Lösung verzögert ein.

Andere Ionen. Tartrat, Citrat, Phosphat stören nicht.

Absorptionsspektrum. Lösungen von V-DDTC in CCl_4 beginnen unterhalb von 580 mμ das Licht merklich zu absorbieren. Keine Maxima oder Minima. Messungen bei 400 mμ (ε_λ = 3790) lassen sich gut zur quantitativen photometrischen Bestimmung von V (5—50 μg/25 ml und d = 5 cm) ausnutzen (Abb. 15).

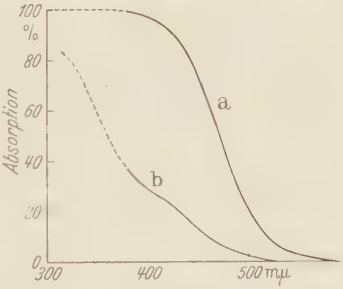


Abb. 15. Vanadium-DDTC in CCl_4. *a* 100 μg V/25 ml. *b* 10 μg V/25 ml. d = 5,00 cm.

Anwendbarkeit. Zu Trennungen und zu quantitativen Bestimmungen geeignet. Hinsichtlich des Ersatzes von DDTC durch Pyrrolidindithiocarbaminat gilt das bei Zinn Gesagte.

b) Niob(V).

Extrahierbarkeit. Tartrathaltige Lösungen von Nb(V) geben bei p_H 4—5,5 nach Versetzen mit DDTC eine weiße Fällung. Diese Fällung setzt erst einige Augenblicke nach dem Reagenszusatz ein und verstärkt sich langsam. Der ungefärbte Niederschlag läßt sich durch CCl_4 glatt extrahieren. Aus Lösungen, die unmittelbar nach der Extraktion vollkommen klar waren, schied sich nach weiterem Stehen erneut Nb-DDTC ab. Ob eine vollständige Extraktion von Nb mit DDTC und CCl_4 erzielt

werden kann, erscheint wegen dieser Verzögerung der Verbindungsbildung zweifelhaft, zumal das ausgefallene Nb-DDTC sich nach der, bei den erforderlichen p_H-Werten unvermeidlichen, Zersetzung des Reagenses wieder vollkommen auflöst.

Komplexon. Verhindert die Fällung und die Extraktion des Nb-DDTC bei p_H 4—5,5.

Absorptionsspektrum. Ein exaktes Aufnehmen des Absorptionsspektrums von Nb-DDTC war wegen der geschilderten Verhältnisse nicht möglich. Es läßt sich nur soviel sagen, daß die Absorptionsbande dieser Verbindung unterhalb etwa 370 mμ liegt.

Anwendbarkeit. Das DDTC ist weder zur quantitativen Nb-Bestimmung noch zu seiner Abtrennung geeignet. Ob andere disubstituierte Dithiocarbaminate für diesen Zweck eingesetzt werden können, steht dahin.

c) Tantal(V).

Bei der beschriebenen Arbeitsweise konnte kein Anzeichen für die Bildung einer Verbindung zwischen Ta und DDTC gefunden werden. Ta läßt sich mit Hilfe dieses Reagenses weder fällen noch extrahieren.

VI. Gruppe.

VI. Hauptgruppe.

a) Selen(IV).

Extrahierbarkeit. Aus Lösungen von p_H 4—6,2 quantitativ extrahierbar.
Komplexon. Bei p_H 4—6,2 ohne Einfluß.
Andere Ionen. Citrat, Tartrat, Phosphat stören nicht.

Absorptionsspektrum. Lösungen von Se-DDTC in CCl_4 absorbieren das Licht in merklichem Betrage nur bei Wellenlängen unterhalb etwa 500 mμ. Die Absorptionswerte nehmen zunächst nur langsam zu, um dann unterhalb etwa 380 mμ beträchtlich anzusteigen. Für quantitative Messungen kommt aus Gründen, die in

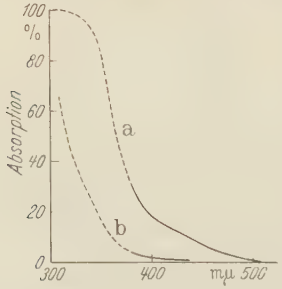


Abb. 16. Selen(IV)-DDTC in CCl_4. *a* 100 μg Se/25 ml. *b* 10 μg Se/25 ml. d = 5,00 cm.

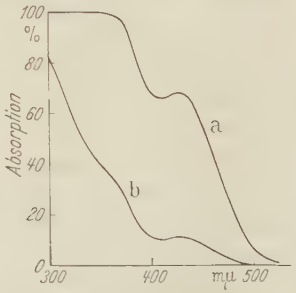


Abb. 17. Tellur(IV)-DDTC in CCl_4. *a* 100 μg Te/25 ml. *b* 10 μg Te/25 ml. d = 5,00 cm.

der Natur des Reagenses liegen[3], nur der Wellenlängenbereich oberhalb von 390 mμ in Betracht, wo die Messungen jedoch zu unempfindlich wären. (Abb. 16).

Anwendbarkeit. Zu Trennungen geeignet. Für eine quantitative Bestimmung des Selens wären Messungen der bei DDTC-Zusatz zu einer

Se-haltigen Lösung auftretenden Trübung empfindlicher, als die Messung der Lichtabsorption des DDTC-CCl_4-Extraktes bei 400 mμ. Man wird diese Möglichkeit aber höchstens in Ausnahmefällen anwenden, da sie keinerlei wesentliche Vorteile gegenüber anderen bekannten, empfindlicheren und spezifischeren Methoden besitzt.

b) Tellur(IV). Formel: $Te(DDTC)_4$.

Extrahierbarkeit. Aus Lösungen von p_H 4—8,8 quantitativ extrahierbar.
KCN. Bei p_H 8—8,8 ohne Einfluß.
Komplexon. Bei p_H 4—8,8 ohne Einfluß.
Andere Ionen. Citrat, Tartrat, Phosphat, Borat stören nicht.
Absorptionsspektrum. Lösungen von Te-DDTC in CCl_4 absorbieren das Licht merklich nur bei Wellenlängen unterhalb von etwa 530 mμ. Bei 428 mμ befindet sich ein Absorptionsmaximum (ε_λ = 3160), das sich gut zur quantitativen photometrischen Bestimmung von Te (10—150 μg Te 25 ml und d = 5 cm) eignet. Ein Minimum der Absorption liegt bei 410 mμ (ε_λ = 2990) (Abb. 17).

Anwendbarkeit. Zur Abtrennung und zur photometrischen Te-Bestimmung geeignet. Arbeitet man in Lösungen, die KCN und Komplexon enthalten, bei p_H 8,5—8,8, so sind nur Bi, Sb, Tl und größere Mengen Cu und Hg als störende Elemente zu berücksichtigen. Besonders wertvoll ist die Möglichkeit, Te auch von sehr großen Mengen Selen abzutrennen.

VI. Nebengruppe.

a) Chrom(III).

Bei der beschriebenen Arbeitsweise wurde bei p_H 4—11 keine Reaktion einer Lösung von $KCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ mit DDTC beobachtet. Bei p_H 4 wurde mit 500 μg Cr und 100 mg DDTC in 5 ml Lösung die von verschiedenen Seiten beschriebene blaugrüne Fällung erhalten[14, 19, 5]. DDTC ist weder zum qualitativen Nachweis noch zur quantitativen Bestimmung oder Abtrennung des Cr geeignet. Ob unter Verwendung anderer disubstituierter Dithiocarbaminate quantitative Ergebnisse erhalten werden können, steht dahin.

b) Molybdän(VI).

Ähnlich wie bei Cr konnte auch hier nur bei p_H 4 mit einer Reagenskonzentration von 100 mg 5 ml ein Reaktionsprodukt zwischen Mo und DDTC als permanganatfarbene Fällung erhalten werden[14]. DDTC ist für den Nachweis, die Bestimmung und Abtrennung von Mo ungeeignet. Wieweit unter Verwendung anderer disubstituierter Dithiocarbaminate brauchbare Ergebnisse erhalten werden können, wurde nicht untersucht.

c) Wolfram(VI).

Beim Zugeben von 100 ml DDTC zu einer Lösung von p_H 4,0, die in 5 ml 1,0 mg W enthielt, trat eine weiße Fällung auf, die sich beim Stehen allmählich wieder auflöste. Bei p_H-Werten von 5 und darüber

wurde kein Niederschlag beobachtet. Auf Zusatz von nur 5,0 mg DDTC trat auch bei p_H 4 bei den oben angegebenen Konzentrationen keine Fällung ein. DDTC ist für den Nachweis, die Bestimmung und Abtrennung von W ungeeignet. Hinsichtlich der Verwendung anderer disubstituierter Dithiocarbaminate gilt das gleiche wie oben.

d) Uran(VI).

Extrahierbarkeit. Im Gegensatz zu allen anderen Schwermetall-DDTC-Verbindungen ist U-DDTC in Wasser leicht löslich. Parri[22] beschrieb zwar das Auftreten einer gelben bis orangegelben Fällung, doch dürfte diese wohl nur bei hohen Konzentrationen an U und an Reagens auftreten. U-DDTC wird aus seiner wäßrigen Lösung durch CCl_4 praktisch überhaupt nicht extrahiert, dagegen läßt es sich mit Isoamylalkohol, Diäthyläther oder Amylacetet glatt extrahieren. Die Gelbfärbung der wäßrigen Lösung durch U-DDTC tritt bei p_H 4—8 auf und wird oberhalb p_H 6,5 rasch schwächer.

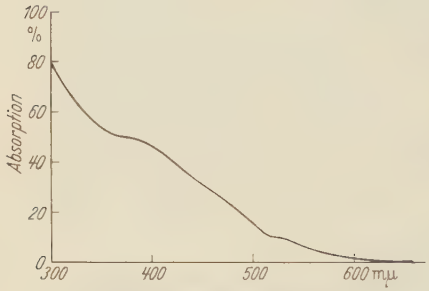


Abb. 18. Uran-DDTC in H_2O. 100 μg U/25 ml. d = 5,00 cm.

Komplexon. Bei p_H 4—8 ohne Einfluß.

Andere Ionen. Citrat bewirkt eine Verringerung der Farbtiefe, Phosphat und in alkalischer Lösung Carbonat verhindern die Bildung der Verbindung.

Absorptionsspektrum. Die Werte für die Absorption einer wäßrigen U-DDTC-Lösung nehmen, bei etwa 620 mμ beginnend, nach kürzeren Wellenlängen hin ziemlich gleichmäßig zu. Quantitative Messungen wird man, um die Störungen durch die Eigenfärbung des Reagenses auszuschalten, bei 400 mμ durchführen (Abb. 18).

Anwendbarkeit. Die Methode wurde zur photometrischen U-Bestimmung vorgeschlagen[25, 24]. Die Reaktion ist aber recht empfindlich gegenüber geringen Variationen in den Versuchsbedingungen. So nimmt die Färbung unmittelbar nach dem Reagenszusatz zunächst für einige Minuten zu, um dann, ohne längere Zeit im Maximum der Farbtiefe zu verweilen, allmählich auszublassen.

VII. Gruppe.

VII. Nebengruppe.

a) Mangan(II). Formel: $Mn(DDTC)_3$.

Extrahierbarkeit. Aus Lösungen von p_H 6—9 quantitativ extrahierbar. Die Färbungen und Fällungen treten nicht unmittelbar nach dem Zusatz von DDTC zu einer Mn^{II}-Lösung auf. Hierzu ist vielmehr erst ein kräftiges Durchschütteln mit Luft erforderlich, wobei durch den Luftsauerstoff eine Oxydation von Mn^{II} zu Mn^{III} stattfindet. Es ist notwendig, so zu arbeiten, daß vor der Zugabe von DDTC kein Mn-Oxydhydrat ausfällt. Dieses setzt sich nämlich nur bei p_H-Werten unterhalb 7 zu $Mn(DDTC)_3$ um. Hat sich bei höheren p_H-Werten Mn-Oxydhydrat abgeschieden, so bleibt dieses nach dem Schütteln an der Grenzfläche Wasser-CCl_4 und für Mn werden streuende und zu geringe Werte erhalten. Die unvollständige Mn-Extraktion aus Lösungen mit einem p_H-Wert kleiner als 6, für die sonst nirgends eine

Parallele gefunden wurde, läßt sich nicht aus der Zersetzlichkeit des Reagenses unter diesen Bedingungen erklären, da auch unter Berücksichtigung der eingetretenen Zersetzung zum mindesten zwischen p_H 5 und 6 nach Beendigung der Extraktion noch genügend Reagens vorhanden gewesen sein muß, um für eine quantitative Bildung des $Mn(DDTC)_3$ auszureichen. Es ist wahrscheinlich, daß der Abfall der Extrahierbarkeit des Mn-DDTC, der übrigens gut reproduzierbar ist, durch Änderung des Redoxpotentials Mn^{II}/Mn^{III} in diesem Gebiete bedingt ist.

KCN. Bei p_H 8—9 ohne Einfluß.

Komplexon. Komplexon verhindert die Fällung und die Extraktion von $Mn(DDTC)_3$ im gesamten untersuchten p_H Bereich. Von Bedeutung ist jedoch, daß es auch bei Anwesenheit von Komplexon zum Ausfallen eines Mn-Oxydhydrates kommen kann. Dieses dient dann als Spurenfänger für andere ebenfalls durch Komplexon gegenüber DDTC nicht maskierte Elemente, die so ganz oder teilweise der Reaktion mit dem DDTC entzogen werden. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Komplexon und Phosphat wurde ein solcher Effekt nur bei mehr als 1—2 mg Mn/25 ml beobachtet.

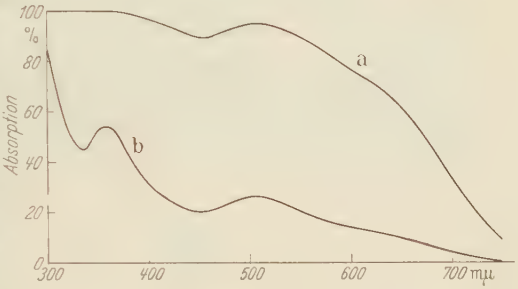


Abb. 19. Mangan(III)-DDTC in CCl_4.
a 100 μg Mn/25 ml. *b* 10 μg Mn/25 ml. d = 5,00 cm.

Andere Ionen. Citrat, Tartrat, Phosphat sind ohne Einfluß auf die Bildung von Mn-DDTC. Durch Pyrophosphatzusatz läßt sich Mn maskieren[10], ebenso durch Reduktionsmittel wie SO_2 und Hydroxylamin.

Absorptionsspektrum. Lösungen von Mn-DDTC in CCl_4 absorbieren das Licht im gesamten Bereich zwischen 800 und 300 mμ. Absorptionsmaxima befinden sich bei 505 mμ (ε_λ = 3710) und 355 mμ (ε_λ = 9520), ein Minimum der Absorption bei 430 mμ. Das Maximum bei 505 mμ ist zu Messungen für quantitative Mn-Bestimmungen gut geeignet. Will man etwas empfindlicher bei 355 mμ messen, so setzt das ein Arbeiten oberhalb von p_H 8 voraus (Abb. 19).

Anwendbarkeit. Zu Trennungen, sowie zur quantitativen photometrischen Bestimmung des Mn geeignet. Arbeitet man bei p_H 8—9 in KCN-haltiger Lösung, so werden von sämtlichen Elementen, außer Mn quantitativ nur noch Bi, Cd, In, Pb, Sb, Te, Tl extrahiert, unvollständig noch Fe und Hg. Bei der quantitativen Mn-Bestimmung stört aber, wenn die Messungen bei 505 mμ durchgeführt werden, nur Fe, da die DDTC-Verbindungen der anderen Elemente hier keine nennenswerte Lichtabsorption besitzen.

b) Technetium.

Versuche mit Tc konnten nicht durchgeführt werden, da das Element nicht zur Verfügung stand. Es ist aber zu erwarten, daß Tc und DDTC wenigstens eine Verbindung miteinander bilden.

c) Rhenium(VII).

Bei der beschriebenen Arbeitsweise wurde bei p_H 4—11 keine Reaktion zwischen Perrhenat und DDTC beobachtet, auch nicht bei erheblicher

Erhöhung der Reagens- und der Re-Konzentration. Die Literaturangabe[30], daß Perrhenate aus konzentriert salzsauren Lösungen mit DDTC und Äthylacetat extrahierbar sind, ist wegen der großen Zersetzlichkeit des Reagenses[3] in so stark sauren Lösungen sicher nicht richtig. Vielmehr lassen sich Perrhenate allein durch Ester aus sauren Lösungen in beträchtlichem Maße extrahieren[33], während die Anwesenheit des DDTC hier keine Rolle spielen dürfte.

VIII. Gruppe.

VIII. Nebengruppe.

a) Eisen(III). Formel: $Fe(DDTC)_3$.

Extrahierbarkeit. Aus Lösungen von p_H 4—9,8 quantitativ extrahierbar.

KCN. In KCN-haltigen Lösungen von p_H 8—9 tritt nach Zugabe von DDTC nach einigen Minuten eine schwache Trübung durch $Fe(DDTC)_3$ auf. Die Extraktion verläuft unvollständig, sie wird aber nicht vollständig verhindert. Ein einmal ausgefällter Niederschlag von Fe-DDTC löst sich nach Zugabe von KCN auch bei p_H 12 nur äußerst langsam auf.

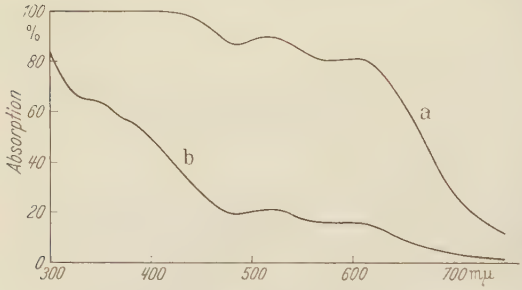


Abb. 20. Eisen(III)-DDTC in CCl_4.
a 100 μg Fe/25 ml. *b* 10 μg Fe/25 ml. d = 5,00 cm.

Komplexon. Oberhalb p_H 6 läßt sich Fe^{III} aus komplexonhaltigen Lösungen mit Hilfe von DDTC weder fällen noch extrahieren. Unterhalb p_H 6 ist Fe^{III} aus komplexonhaltigen Lösungen unvollständig extrahierbar. Bei p_H 4—5 wird Fe-DDTC zwar ausgefällt auch wenn Komplexon anwesend ist, doch ist dann die Fällung stark verzögert.

Andere Ionen. Kleine Mengen Tartrat sind ohne erkennbaren Einfluß, bei Anwesenheit größerer Mengen werden jedoch schwankende und zu niedrige Werte gefunden. Dies dürfte wohl dadurch bedingt sein, daß bei Belichtung von tartrathaltigen Fe^{III}-Lösungen eine teilweise Reduktion von Fe^{III} zu Fe^{II} stattfindet[15], dessen DDTC-Verbindung ein anders geartetes Absorptionsspektrum besitzt. Durch Citronensäure wird Fe^{III} bei p_H-Werten oberhalb 9 maskiert[16, 17], ebenso durch Pyrophosphat[13, 31, 11]. Bei Anwesenheit von Phosphat und Borat ist die Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes von $Fe(DDTC)_3$ zwischen wäßriger Phase und CCl_4 stark verzögert. In diesen Fällen läßt sich das Fe nur durch sehr langes Schütteln quantitativ extrahieren. Aus glykokollhaltigen Lösungen werden schwankende und zu niedrige Werte gefunden.

Absorptionsspektrum. Lösungen von $Fe(DDTC)_3$ in CCl_4 absorbieren das Licht im gesamten Spektralbereich zwischen 800 und 300 mμ. Absorptionsmaxima befinden sich bei 600 mμ ($\varepsilon_\lambda = 2050$) und 515 mμ ($\varepsilon_\lambda = 2490$), Minima der Absorption bei 575 und 485 mμ. Zu Messungen für quantitative photometrische Fe-Bestimmungen ist das Wellenlängengebiet zwischen 600 und 480 mμ geeignet, auch bei 335—350 mμ ($\varepsilon_{\lambda\,340} \sim 12700$) könnte man quantitative Messungen gut durchführen (Abb. 20).

Anwendbarkeit. Die Färbung von Fe-DDTC ist zwar recht empfindlich und auch die Form seines Absorptionsspektrums ist zu photo-

metrischen Messungen gut geeignet. Trotzdem ist es zur quantitativen Bestimmung des Fe nicht zu empfehlen, da die Störungsmöglichkeiten zahlreich sind und es genügend andere Verfahren gibt, die hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit Ähnliches leisten, aber weniger störanfällig sind. Die Kenntnis des Verhaltens von Fe gegenüber DDTC ist hauptsächlich deshalb von Interesse, weil man auf diese Weise Möglichkeiten an die Hand bekommt, die Störungen, die durch Fe bei der Bestimmung anderer Elemente mit DDTC hervorgerufen werden, zu beseitigen.

b) Nickel(II). Formel: $Ni(DDTC)_2$.

Extrahierbarkeit. Aus Lösungen von p_H 4—11 quantitativ extrahierbar.

KCN. Aus KCN-haltigen Lösungen von p_H 8—11 läßt sich Ni mit DDTC weder fällen noch mit DDTC und CCl_4 extrahieren.

Komplexon. Aus komplexonhaltigen Lösungen mit einem p_H-Wert größer als 5,5 läßt sich Ni weder mit DDTC fällen noch mit DDTC und CCl_4 extrahieren. Unterhalb p_H 5,5 ist Ni aus komplexonhaltigen Lösungen unvollständig extrahierbar.

Andere Ionen. Citrat, Tartrat, Phosphat, Glykokoll stören nicht.

Absorptionsspektrum. Oberhalb 470 mμ ist die Lichtabsorption von $Ni(DDTC)_2$ in CCl_4-Lösung nur gering. Nach kürzeren Wellenlängen hin nehmen die Absorptionswerte stark zu. Absorptionsmaxima befinden sich bei 393 mμ (ε_λ = 6110) und 326 mμ (ε_λ = 34200), ein Minimum bei 370 mμ und ein Bereich konstanter Absorption bei 430—435 mμ (ε_λ = 1770). Zur quantitativen photometrischen Bestimmung des Ni sind Messungen bei 430—435 mμ (10—100 mμ Ni/25 ml und d = 5 cm), 393 mμ (3—30 μg Ni/25 ml und d = 5 cm) und 326 mμ (0,3—5 μg Ni/25 ml und d = 5 cm) geeignet (Abb. 21).

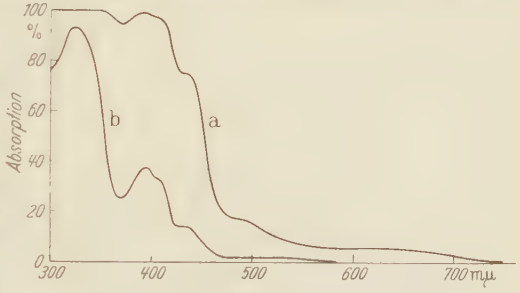


Abb. 21. Nickel(II)-DDTC in CCl_4.
a 100 μg Ni/25 ml. *b* 10 μg Ni/25 ml. d = 5,00 cm.

Anwendbarkeit. DDTC ist zur Ni-Abtrennung von anderen Elementen geeignet[26], ebenso kann es zur Bestimmung kleiner Mengen Ni herangezogen werden[1]. Ein Nachteil ist jedoch darin zu sehen, daß es nicht möglich ist, durch geeignete Maskierung zu verhindern, daß bei p_H 11 außer Ni auch noch Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Pb, Pd, Tl und Zn, sowie zum Teil Au, Os und Pt mit DDTC und CCl_4 extrahiert werden. Alle diese Elemente stören aber, wenn man die Ni-Bestimmung durch Messen der Lichtabsorption bei 326 mμ durchführen will. Wenn man eine geringere Empfindlichkeit in Kauf nimmt und die Messungen bei 393 oder 430 mμ durchführt, fallen zwar die durch Ag, Cd, Hg, Pb, Tl^I und Zn bedingten Störungen in gewissem Umfang fort, doch sind die durch Au, Bi, Cu, Os und besonders Co bewirkten Störungen beträchtlich. Durch Messungen bei verschiedenen Wellenlängen lassen sich aber Co, Cu und Ni in bestimmten Mengenverhältnissen nebeneinander bestimmen[21, 6].

c) Kobalt(II). Formel: $Co(DDTC)_3$.

Extrahierbarkeit. Aus Lösungen von p_H 4—11 quantitativ extrahierbar. Aus Lösungen von Co^{II} bildet sich beim Schütteln mit DDTC, CCl_4 und Luft stets die Co^{III}-DDTC-Verbindung.

KCN. Aus KCN-haltigen Lösungen von p_H 8—11 läßt sich Co mit Hilfe von DDTC weder fällen noch extrahieren.

Komplexon. Co läßt sich aus komplexonhaltigen Lösungen von p_H 6 oder darüber nit DDTC weder fällen noch extrahieren. Bei kleineren p_H-Werten wird $Co(DDTC)_3$ unvollständig extrahiert. Bei p_H 4—5 wird die Fällung des Co-DDTC durch Komplexon nicht verhindert.

Andere Ionen. Citrat, Tartrat, Phosphat, Glykokoll stören nicht.

Absorptionsspektrum. Lösungen von $Co(DDTC)_3$ in CCl_4 absorbieren das Licht im gesamten Spektralbereich zwischen 800 und 300 mμ. Absorptionsmaxima befinden sich bei 650 mμ (ε_λ = 549), 367 mμ (ε_λ = 15700) und 323 mμ (ε_λ = 23300), ein Absorptionsmaximum bei 410 mμ, wie es von anderer Seite angegeben wurde[23], besteht nicht; Minima der Absorption bei 564, 355 und 305 mμ. Zu Messungen für quantitative photometrische Co-Bestimmungen sind die Wellenlängen 650 mμ (40—400 μg Co/25 ml und d = 5 cm), 480 mμ (25—250 μg Co/25 ml und d = 5 cm), 367 mμ (1—15 μg Co/25 ml und d = 5 cm) und 323 mμ (0,5—10 μg Co/25 ml und d = 5 cm) geeignet (Abb. 22).

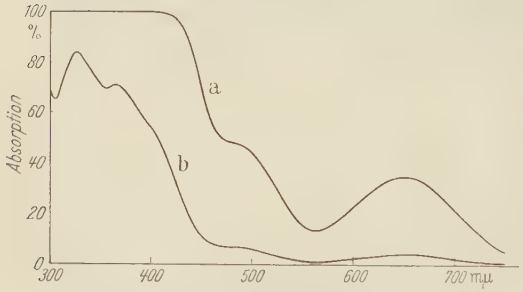


Abb. 22. Kobalt(III)-DDTC in CCl_4.
a 100 μg Co/25 ml. *b* 10 μg Co/25 ml. d = 5,00 cm.

Anwendbarkeit. DDTC ist zur Abtrennung des Kobalts von anderen Elementen vorgeschlagen[26, 28] und geeignet. Auch zur photometrischen Co-Bestimmung ist es benutzt worden[6, 23]. In bezug auf die Störungen durch andere Elemente liegen die Verhältnisse ebenso wie bei Ni. Unterschiede hinsichtlich des Ausmaßes der Störungen ergeben sich natürlich dadurch, daß die Messungen bei anderen Wellenlängen durchgeführt werden. So stören bei 323 mμ alle mitextrahierten Elemente, bei 367 mμ stören mäßige Mengen Zn und Cd nicht. Bei 480 und 650 mμ stören nur noch Au, Os, Ni und besonders Cu. Ein Verfahren zur Bestimmung von Co, Cu und Ni nebeneinander, sofern die Mengen dieser Elemente nicht zu sehr voneinander abweichen, ist beschrieben[6].

d) Ruthenium(III).

Extrahierbarkeit. Lösungen von $RuCl_3$ reagieren bei der beschriebenen Arbeitsweise innerhalb 30 min nicht erkennbar mit DDTC. Beim Stehen über Nacht schieden sich aus Ru-haltigen Lösungen von p_H 6—11 braune Niederschläge ab. Die Umsetzung war aber auch nach 24 Std noch nicht quantitativ. Wurde nach 24 Std mit CCl_4 extrahiert, so fiel in der nach Extraktion klaren und farblosen Flüssigkeit bei weiterem Stehen erneut Ru-DDTC aus.

KCN. Aus KCN-haltigen Lösungen von p_H 8—11 läßt sich auch nach tagelangem Stehen weder eine Abscheidung von Ru-DDTC erkennen, noch werden

merkliche Mengen dieser Verbindung extrahiert. Einmal ausgefallenes Ru-DDTC löst sich bei KCN-Zusatz nicht wieder auf.

Absorptionsspektrum. Lösungen von Ru-DDTC in CCl_4 absorbieren das Licht im gesamten Spektralbereich zwischen 800 und 300 mμ. Die Absorptionswerte nehmen nach kürzeren Wellenlängen hin langsam, unter etwa 500 mμ schneller zu. Bei 575 mμ befindet sich ein flaches Maximum (Abb. 23).

Anwendbarkeit. Für analytische Zwecke ungeeignet.

e) Rhodium(III).

Extrahierbarkeit. Hinsichtlich seiner Fällbarkeit und Extrahierbarkeit verhält sich das gelb gefärbte Rh-DDTC, das sich in Lösungen von $RhCl_3$ bildet, ebenso wie die Ru-Verbindung.

KCN. Auch aus KCN-haltigen Lösungen von p_H 8—11 scheidet sich langsam Rh-DDTC ab, das sich mit CCl_4 glatt extrahieren läßt.

Absorptionsspektrum. Unterhalb etwa 600 mμ beginnen Lösungen von Rh-DDTC in CCl_4 das Licht merklich zu absorbieren. Die Absorptionswerte nehmen zunächst

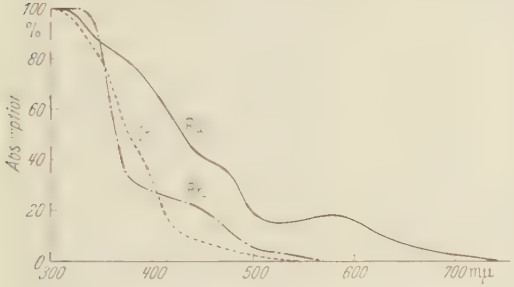


Abb. 23.
Ruthenium-DDTC, Rhodium-DDTC, Iridium-DDTC in CC_4l.

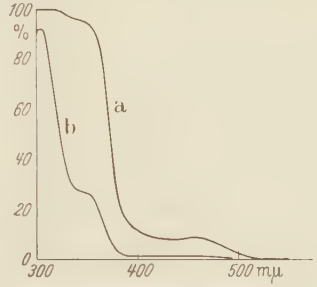


Abb. 24. Palladium(II)-DDTC in CCl_4.
a 100 μg Pd/25 ml.
b 10 μg Pd/25 ml. d = 5,00 cm.

mäßig, zwischen etwa 440 und 390 mμ nur langsam und dann nach kurzen Wellenlängen hin sehr schnell zu (Abb. 23).

Anwendbarkeit. Für analytische Zwecke ungeeignet.

f) Palladium(II). Formel: $Pd(DDTC)_2$.

Extrahierbarkeit. Aus Lösungen von p_H 4—11 quantitativ extrahierbar.

KCN. Aus KCN-haltigen Lösungen von p_H 8—11 läßt sich Pd mit DDTC weder fällen noch mit DDTC und CCl_4 extrahieren.

Komplexon. Bei p_H 4—11 ohne Einfluß.

Andere Ionen. Citrat, Tartrat, Phosphat, Glykokoll sind ohne Einfluß.

Absorptionsspektrum. Lösungen von $Pd(DDTC)_2$ absorbieren das Licht bei Wellenlängen oberhalb etwa 510 mμ nicht merklich, zwischen 510 und 390 mμ nur schwach. Ein Absorptionsmaximum befindet sich bei 305 mμ (ε_λ = 54800), zwischen 345 und 350 mμ bleiben die Absorptionswerte unverändert (ε_λ = 7130). Zu photometrischen Pd-Bestimmungen können Messungen bei 305 mμ (0,5—8 μg Pd/25 ml und d = 5 cm) und 348 mμ (5—60 μg Pd/25 ml und d = 5 cm) dienen. (Abb. 24.)

Anwendbarkeit. Zur Abtrennung und zur quantitativen Bestimmung des Pd geeignet. Man arbeitet zweckmäßig in komplexonhaltigen Lösungen bei p_H 11. Unter diesen Bedingungen werden vollständig nur Ag,

Bi, Cu, Hg und Tl^{III}, unvollständig Au, Os und Pt extrahiert. Alle diese Elemente stören bei der photometrischen Pd-Bestimmung, jedoch ganz besonders stark dann, wenn die Messungen bei 305 mμ durchgeführt werden. Der Einfluß von Cu läßt sich in gewissen Grenzen durch Messungen bei 436 und 348 mμ unter Berücksichtigung der Extinktionskoeffizienten der entsprechenden DDTC-Verbindungen eliminieren.

g) Osmium(IV).

Extrahierbarkeit. Eine quantitative Extraktion von Os mit DDTC und CCl_4 wurde im p_H-Bereich 4—11 nicht erzielt. Die Umsetzung erfolgt in allen Fällen stark verzögert, wenn auch nicht so sehr wie bei den Elementen Ru, Rh und Ir. Der Anteil der extrahierten Os war am größten zwischen p_H 7 und 9. Hier dürfte die nach 3 Std durchgeführte Extraktion nahezu vollständig verlaufen sein. Unterhalb p_H 5 wird Os mit DDTC und CCl_4 überhaupt nicht extrahiert. Für die Geschwindigkeit und die Vollständigkeit der Verbindungsbildung war es gleichgültig, ob die Na_2OsCl_6-Lösung vor der Reagenszugabe auf den gewünschten p_H-Wert eingestellt wurde, oder ob eine schwach salzsaure Na_2OsCl_6-Lösung in eine reagenshaltige Pufferlösung gegeben wurde.

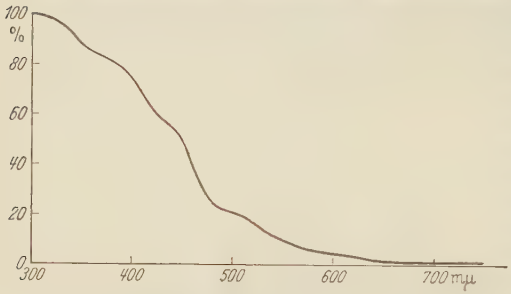


Abb. 25. Osmium-DDTC in CCl_4. 100 μg Os/25 ml. d = 5,00 cm.

KCN. Aus KCN-haltigen Lösungen von p_H 8—11 läßt sich Os mit DDTC weder fällen noch mit DDTC und CCl_4 extrahieren.

Komplexon. Bei p_H 5—11 ohne Einfluß.

Absorptionsspektrum. Die Absorption einer Os-DDTC-Lösung in CCl_4 nimmt, bei etwa 680 mμ beginnend, nach kürzeren Wellenlängen hin zu. Keine Maxima oder Minima (Abb. 25).

Anwendbarkeit. Zur Abtrennung und Bestimmung des Os nicht geeignet. Das Verhalten von Os gegenüber DDTC ist nur von Interesse hinsichtlich der durch dieses Element möglicherweise hervorgerufenen Störungen bei der Bestimmung anderer Elemente.

h) Iridium(IV).

Extrahierbarkeit. Lösungen von Na_2IrCl_6 reagierten bei der beschriebenen Arbeitsweise innerhalb von 30 min nicht erkennbar mit DDTC. Erst nach stundenlangem Stehen war eine Trübung erkennbar. Aus Lösungen von p_H 6—11 hatte sich nach 4 Tagen ein schwach gelb gefärbter Niederschlag gebildet, der von CCl_4 glatt aufgenommen wurde.

KCN. Bei Anwesenheit von KCN tritt in Lösungen von p_H 8—11 keine Fällung auf. Auch nach 3tägigem Stehen wurden keine erkennbaren Mengen an Ir extrahiert.

Absorptionsspektrum. Lösungen von Ir-DDTC in CCl_4 absorbieren das Licht im wesentlichen bei Wellenlängen unterhalb von 600 mμ. Die Absorptionswerte nehmen nach kürzeren Wellenlängen hin zu. Keine Maxima oder Minima (Abb. 23, S. 183, siehe auch bei d u. e).

Anwendbarkeit. Für analytische Zwecke ungeeignet. Störungen bei der Bestimmung anderer Elemente durch Ir-DDTC sind bei einigermaßem raschen Arbeiten nicht zu erwarten.

i) Platin(IV).

Extrahierbarkeit. Aus Lösungen von p_H 4—11 unvollständig extrahierbar. Die Verbindungsbildung ist in allen Fällen verzögert und zwar um so stärker, je höher der p_H-Wert der Lösung ist. Gibt man in eine Pt-haltige Lösung von p_H 8—11 DDTC, so ist auch nach 3 Std Pt-DDTC noch nicht quantitativ gefallen. Schüttelt man eine Lösung, die bis zu 100 μg Pt und 5 mg DDTC in 25 ml enthält und einen p_H-Wert von 7—11 hat, unmittelbar nach der DDTC-Zugabe 5 min lang mit CCl_4, so werden keine merklichen Mengen Pt extrahiert.

KCN. Aus KCN-haltigen Lösungen von p_H 8—11 läßt sich Pt mit Hilfe von DDTC weder fällen noch extrahieren. Einmal ausgefallenes Pt-DDTC löst sich dagegen nach KCN-Zusatz auch innerhalb mehrerer Stunden nicht quantitativ auf.

Komplexon. Bei p_H 4—11 ohne Einfluß.

Absorptionsspektrum. Lösungen von Pt-DDTC in CCl_4 absorbieren das Licht im Wellenlängenbereich unterhalb etwa 500 mμ. Charakteristisch für das Absorptionsspektrum ist ein Gebiet geringen Anstiegs der Absorptionswerte zwischen 410 und 390 mμ, ein gut ausgeprägtes Maximum bei 355 mμ und ein ebensolches Minimum bei 327 mμ (Abb. 26).

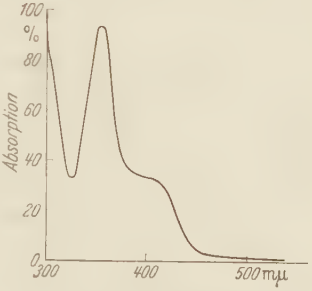


Abb. 26. Platin-DDTC in CCl_4. 100 μg Pt/25 ml. d = 5,00 cm.

Anwendbarkeit. Weder zu Trennungen noch zur Bestimmung von Pt geeignet. Von Interesse ist die Kenntnis des Verhaltens von Pt zu DDTC nur im Hinblick auf eine mögliche Störung anderer Reaktionen.

Die bei allen Pt-Metallen außer beim Pd stark ausgeprägte Neigung zum verzögerten Ausfallen, auf die auch schon von anderer Seite hingewiesen worden ist[14], bedingt zwar, daß DDTC zu quantitativen Abtrennungen oder Bestimmungen dieser Elemente nicht geeignet ist. Andererseits wird aber diese Verzögerung nicht aufgehoben, wenn bei Anwesenheit von Ru, Rh, Ir oder Pt andere Elemente, die sich leicht und vollständig extrahieren lassen, bestimmt werden. So wurden bei der rasch durchgeführten Extraktion von 5 μg Cu bzw. 500 μg Zn, aus Lösungen, die jeweils 100 μg der genannten Pt-Metalle enthielten, keine erkennbaren Anteile an Pt-Metallen mitextrahiert, wie die Aufnahme der Absorptionsspektren der hierbei erhaltenen Extrakte zeigte, die in keiner Weise von den an reinen Cu- und Zn-Lösungen erhaltenen abwichen. Demnach ist die Wahrscheinlichkeit, daß durch anwesende Pt-Metalle, außer durch Pd und Os, Störungen bei der Analyse mit DDTC hervorgerufen werden, gering.

Zusammenfassung.

Die Zusammensetzung der verschiedenen Metall-DDTC-Verbindungen, ihre Fällbarkeit und Extrahierbarkeit bei verschiedenen p_H-Werten sowie bei Anwesenheit von Komplexbildnern und die Absorptionsspektren ihrer Lösungen in CCl_4 werden mitgeteilt. Hinweise für die Brauchbarkeit des DDTC bei der Analyse der einzelnen Elemente werden gegeben.

Literatur.

[1] Alexander, O. R., E. M. Godar and N. J. Linde: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 206 (1946); vgl. diese Z. **128**, 358 (1948). — [2] Atkins, W. G. R.: Analyst (London) **60**, 400 (1935); vgl. diese Z. **105**, 154 (1936). — [3] Bode, H.: diese Z. **142**, 414 (1954). 1. Mitt. dieser Reihe. — [4] Bode, H.: diese Z. **143**, 182 (1954). 2. Mitt. dieser Reihe. — [5] Callan, P., and J. A. R. Henderson: Analyst (London) **54**, 650 (1928); vgl. diese Z. **81**, 138 (1930). — [6] Chilton, J. M.: Analyt. Chemistry **25**, 1274 (1953); vgl. diese Z. **143**, 222 (1954). — [7] Claassen, A., L. Bastings u. J. Visser: Anal. chim. Acta **10**, 373 (1954). — [8] Cowling, H., and E. J. Miller: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 145 (1941). — [9] Délépine, M.: Chim. analytique (12) **6**, 633 (1951); vgl. auch diese Z. **143**, 182 (1954). — [10] Drabkin, D. L.: J. Assoc. off. agric. Chemists **22**, 320 (1939). — [11] Drabkin, D. L., and C. S. Wagonner: J. biol. Chemistry **89**, 51 (1930); vgl. diese Z. **101**, 71 (1935). — [12] Ensslin, F.: Metall u. Erz **38**, 305 (1941). — [13] McFarlane, W. D.: Biochemic. J. **26**, 1022 (1932); vgl. diese Z. **101**, 71 (1935). — [14] Gleu, K., u. M. Schwab: Angew. Chem. **62**, 320 (1950); vgl. diese Z. **134**, 37 (1951/52). — [15] Gmelin, Handbuch d. anorg. Chemie, Nr. 59, Eisen B. — [16] Haddock, L. A., and N. Evers: Analyst (London) **57**, 495 (1932); vgl. diese Z. **97**, 47 (1935). — [17] Hoar, T. P.: Analyst (London) **62**, 657 (1937); vgl. diese Z. **117**, 135 (1939). — [18] Lockwood, H. H.: Anal. chim. Acta **10**, 97 (1954); vgl. auch diese Z. **143**, 182 (1954). — [19] Malissa, H., u. F. F. Miller: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **40**, 63 (1952); vgl. diese Z. **143**, 364 (1954). — [20] Murakami, Y.: Bull. chem. Soc. Japan **23**, 150 (1950); vgl. auch diese Z. **143**, 182 (1954). — [21] Näsänen, R., u. V. Tamminen: Suomen Kemistilehti **23** B, 28 (1950). — [22] Parri, W.: Giorn. Farmac. Chim. Sci. affini **73**, 177 (1942); durch Ch. Zbl. **95**, II, 2190 (1924); vgl. diese Z. **67**, 40 (1925/26). — [23] Přibil, R., J. Jeník u. M. Kobrová: Chem. Listy **46**, 603 (1952); vgl. diese Z. **140**, 385 (1953). — [24] Rodden, C. J.: Analytical Chemistry of the Manhattan Project, S. 113. McGraw-Hill Book Company, Inc. 1950. (Dort weitere Lit.) — [25] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, S. 438. New York: Interscience Publ., Inc. 1944. — [26] Scacciati, G.: Chim. e Ind. (Mailand) **17**, 592 (1935). — [27] Snell, F. D., and S. T. Snell: Colorimetric Methods of Analysis. Bd. II, S. 109. New York: D. Van Nostrand Comp., Inc. 1949. — [28] Snell, F. D., and S. T. Snell: Colorimetric methods of Analysis, Bd. II, S. 359. New York: D. Van Nostrand Comp., Inc. 1949. — [29] Strafford, N., P. F. Wyatt and F. G. Kershaw: Analyst (London) **70**, 232 (1945). — [30] Černichov, Ju. A., u. B. M. Dobkina: Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) (Russisch) **15**, 1143 (1949); vgl. diese Z. **132**, 282 (1951). — [31] Warburg, O.: Biochem. Z. **187**, 255 (1927); vgl. diese Z. **74**, 477 (1928). — [32] Welcher, F. J.: Organic Analytical Reagents, Bd. IV, S. 82. New York: D. Van Nostrand Comp., Inc. 1948. — [33] Yatirajam, V.: Unveröffentlichte Versuche. Univ. Mainz.

Dr. Helmut Bode, Hannover, Wunstorfer Str. 76.

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.

Nachweis und photometrische Bestimmung von Nitrit mit Thioglykolsäure.

Von

MAX ZIEGLER und OSKAR GLEMSER.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 5. Oktober 1952.)

Die Reaktion zwischen Mercaptoverbindungen und salpetriger Säure unter Bildung von S-Nitrosylmercaptiden („Thionitriten") ist seit über 100 Jahren bekannt. LÖWIG[4] beobachtete die Farbreaktion von salpetriger Säure mit Äthylmercaptan, VOGT[10] beschrieb die entsprechende Reaktion mit Thiophenol. TASKER und JONES[9] ließen Nitrosylchlorid auf Mercaptane und Mercaptide einwirken; die entstandene Rotfärbung führten sie auf die Bildung von Verbindungen des Typus RS · NO zurück. Nach ihren Angaben zersetzen sich die Nitrosylmercaptide nach der Gleichung:

$$2\,RS \cdot NO = R \cdot S \cdot S \cdot R + 2\,NO\,.$$

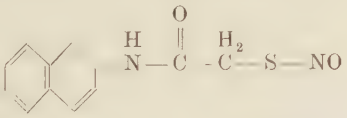
In neuerer Zeit sind die Nitrosylmercaptide besonders von RHEINBOLDT[5] und zur gleichen Zeit von LECHER und SIEFKEN[3] untersucht worden. Die letztgenannten Autoren stellten das Äthylthionitrit durch „Umestern" von Äthylmercaptan mittels Äthylnitrit her:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot NO + C_2H_5 \cdot SH = C_2H_5 \cdot S \cdot NO + C_2H_5OH\,.$$

Für die Zersetzung des Thionitrits durch Autoxydation wird folgende Gleichung angegeben:

$$2\,C_2H_5 \cdot S \cdot NO + O_2 = C_2H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_2H_5 + N_2O_4\,. \qquad (I)$$

LECHER und SIEFKEN[3] untersuchten ferner die Reaktion von salpetriger Säure mit Triphenylmethylmercaptan. Das entstehende Triphenylmethylthionitrit $(C_3H_5)CS \cdot NO$ zeigt in Lösung interessante Farbeffekte. RHEINBOLDT und TAPPERMANN[6] stellten weiter das S-Nitroso-thionalid (S-Nitroso-thioglykolsäure-β-Naphtylamid) her*,



eine aus tiefroten Kristallen bestehende Verbindung.

* Die exakte Bezeichnung für „Thionalid" lautet Thioglykolsäure-β-Naphtylamid und nicht wie irrigerweise meist „Thioglykolsäure-β-aminonaphtalid".

Die Benutzung der Thionitritreaktion zum Nachweis von Mercaptoverbindungen erfolgte durch Jones und Mathews[2] und Söderbeck[8]. Schneider und Reinfeld[7] charakterisieren durch die genannte Reaktion Mercaptobrenztraubensäure $CH_2(SH) \cdot C(=O) \cdot COOH$. Freytag[1] stellt die Nachweisempfindlichkeiten für verschiedene Mercaptoverbindungen mit einer Natriumnitritlösung fest. Es können auf der Tüpfelplatte 20 μg Thioglykolsäure durch diese Reaktion ermittelt werden. Die dabei entstehende S-Nitroso-thioglykolsäure ist in Wasser mit gelbroter Farbe löslich, jedoch an der Luft nicht beständig, da analog Gleichung (I) unter Entfärbung die Bildung von Dithiodiglykolsäure

$$HOOC \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$$ erfolgt.

Es wurde nun versucht, die Thioglykolsäure zum Nitritnachweis heranzuziehen. Die S-Nitroso-thioglykolsäure $HOOC \cdot CH_2 \cdot S{-}NO$ läßt sich aus deutlich saurer Lösung mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln ausschütteln. Es eignen sich hierzu Äthyläther, Isopropyläther, Amylalkohol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Acetophenon u. a. Am besten ist ein Gemisch gleicher Volumina Isopropyläther und Amylalkohol geeignet, dem man 5% Aceton zusetzt. Dieses übt, wie weiterhin dargelegt wird, eine stabilisierende Wirkung auf die Nitrosoverbindung aus. Es zeigte sich, daß die Farbreaktion zum Nitritnachweis mit mittlerer Empfindlichkeit brauchbar ist.

Nachweis von Nitrit.

Die neutrale oder schwach alkalische Probelösung wird im Reagensglas mit 1 ml 4%iger Thioglykolsäurelösung vermischt. Man setzt alsbald 0,5 ml Extraktionsmittel hinzu, schüttelt gut durch und läßt absitzen. Eine gelbrote Färbung der nichtwäßrigen Phase zeigt Nitrit an. — *Extraktionsmittel.* 50 ml Isopropyläther + 50 ml Amylalkohol, + 5 ml Aceton. (Es ist auch Äthyläther statt Isopropyläther verwendbar, jedoch zeigt letzterer eine geringere Löslichkeit in Wasser und ist daher vorzuziehen.)

Tabelle 1. *Nachweis von Nitrit mit Thioglykolsäure.*

NO_2^--Menge	Zusätze	Reaktion
3000 μg NO_2^-/10 ml	1 ml Reagenslösung, 0,5 ml Extraktionsmittel	wäßrige Phase vor Extraktion deutlich gelbrot, nicht w. Ph. intensiv gelbrot
300 μg NO_2^-/ml	wie oben	wäßrige Phase wie oben, nicht w. Ph. stark gelbrot
30 μg NO_2^- 1: 60000	wie oben	soeben erkennbare gelb(rot)e Färbung der nicht wäßrigen Phase gegen entsprechend ausgeführten Blindversuch

Durch Einsaugen der nichtwäßrigen Phase in eine Capillare aus farblosem Glas läßt sich die Nachweisempfindlichkeit steigern.

Störungen. Die bekannten Reaktionen von Thioglykolsäure mit Molybdat oder Wolframat stören insofern nicht, als die entstehenden gelben Reaktionsprodukte mit dem genannten Extraktionsmittel nicht ausschüttelbar sind.

Fe^{3+}-Ionen liefern in saurer Lösung eine verblassende Blaufärbung, in sehr schwach saurer oder neutraler bis alkalischer Lösung eine Rotfärbung, die nicht extrahierbar ist.

UO_2^{2+}-Ionen ergeben im schwach sauren bis alkalischen Gebiet Gelbfärbungen, die nicht extrahierbar sind.

Photometrische Bestimmung von Nitrit.

Das Spektrum der S-Nitrosothioglykolsäure (Abb. 1) zeigt sehr hohe Extinktionswerte unterhalb 400 mμ, ein Extinktionsminimum bei 486 mμ und ein schwaches Maximum bei 545 mμ. Oberhalb von 625 mμ ist die Lichtabsorption praktisch gleich Null. Der rote Farbton der Verbindung ist durch das Maximum bei 545 mμ bedingt.

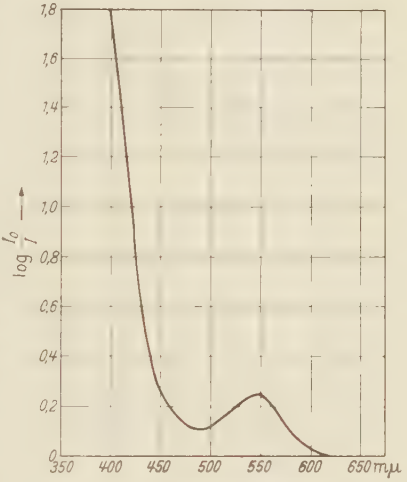


Abb. 1. Absorptionsspektrum der S-Nitrosothioglykolsäure.

Für die quantitative Bestimmung kommt bei Verwendung wäßriger Lösungen die Messung bei etwa 350 mμ in Frage. Das Unicam-Spektralphotometer erlaubt diese Messung in einfacher und genauer Weise. Störend ist die leichte Oxydierbarkeit und Entfärbung der Lösung an der Luft. Kurve 1 in Abb. 2 zeigt die Extinktionsabnahme einer S-Nitrosothioglykolsäurelösung. Es wurden verschiedene Versuche unternommen, eine Farbkonstanz herbeizuführen. Als bestes Mittel hat sich hierfür Aceton bewährt, das bei einer Konzentration von 1% in der Lösung eine hinreichende Stabilität der Verbindung hervorruft (siehe Kurve II, Abb. 2).

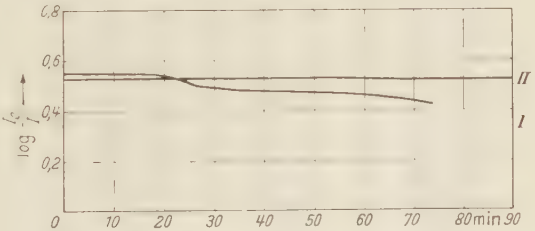


Abb. 2. Extinktion der S-Nitrosothioglykolsäure in Abhängigkeit von der Zeit, *I* ohne, *II* mit 1% Aceton.

Arbeitsvorschrift.

Die möglichst neutrale Probelösung wird in einem 100 ml-Meßkolben mit 5 ml 4%iger Thioglykolsäurelösung versetzt und kurz durchgeschüttelt. Dann setzt man sofort 1 ml Eisessig sowie 1 ml Aceton hinzu und füllt bis zur Marke auf. Die Messung kann sofort bei 355 mμ erfolgen. Meßzeit: Innerhalb einer Stunde.

Die Aufstellung der Eichkurve zeigt die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes (Abb. 3). Bei Konzentrationen oberhalb von 1 : 10 000 genügen Küvetten von 10 mm Schichtdicke. Bei Konzentrationen oberhalb von 1 : 500000 wird der Gebrauch von 30 bis 40 mm-Küvetten erforderlich.

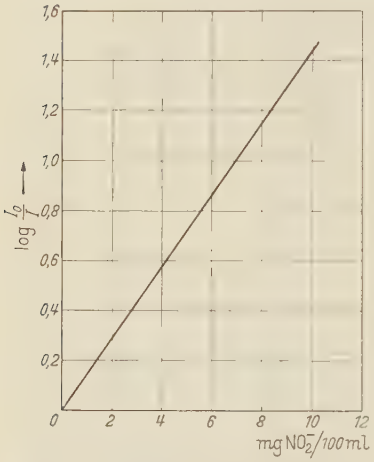


Abb. 3. Eichkurve für die Bestimmung von Nitrit mit Thioglykolsäure.

Die Genauigkeit des Verfahrens liegt innerhalb der photometrischen Meßgenauigkeit von ± 3% Fehler. Tab. 2 zeigt den Einfluß verschiedener Kationen und Anionen auf die Nitritbestimmung.

Eine Störung verursachen größere Mengen Eisen ($Fe : NO_2^- = 50 : 1$). Gefärbte Metall-Ionen, z. B. Co^{2+}, MoO_4^{2-} sowie WO_4^{2-} in größerer Menge, stören die Reaktion durch Ausbildung von Gelbfärbungen.

Der *Vorteil des Verfahrens* liegt in der einfachen Durchführung der Versuchsbedingungen, der nicht übergroßen Reaktionsempfindlichkeit und der Extrahierbarkeit des Reaktionsprodukts. Die Extrahierbarkeit des Reaktionsprodukts wird zur Zeit im Hinblick auf die Analyse gefärbter Probelösungen untersucht.

Tabelle 2. *Einfluß von Begleitelementen auf die Nitritbestimmung.*

NO_2^--Menge mg/100 ml gegeben	gefunden	Zusätze in g	Fehler %
—	·	0,3 KNO_3	—
—	—	1,0 KNO_3	—
—	0,050	0,006 Co^{2+}	—
1,65	1,70	0,006 Co^{2+}	+ 2,9
1,65	1,66	0,003 Fe^{3+}	+ 0,6
1,65	1,65	0,020 Fe^{3+}	± 0
1,65	1,60	1,0 NH_4Cl	— 2,9
1,65	1,63	1,0 K Cl	— 1,2
1,65	1,62	0,25 $MnSO_4$	— 1,8
1,65	1,65	1,0 K_2SO_4	± 0
1,65	1,70	0,25 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$	+ 2,9
1,65	1,71	1,0 KNO_3	+ 3,6
1,65	1,65	1,0 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	± 0
1,65	1,72	0,25 KH_2PO_4	+ 4,2
1,65	1,60	0,05 Na_2CO_3	— 2,9

Zusammenfassung.

Der Nachweis von Nitrit mit Thioglykolsäure erlaubt in einfacher Weise den Nachweis von 30 μg NO_2^-.

Die Bestimmung auf photometrischem Wege geschieht durch Messung in UV-Licht bei 355 mμ, das Reaktionsprodukt ist durch verschiedene Solvenzien von der wäßrigen Lösung durch Ausschütteln abzutrennen.

Literatur.

[1] Freytag, H.: Diese Z. **138**, 259 (1953). — [2] Jones, H. O., and J. K. Mathews: Proc. Cambridge philos. Soc. **15**, 259 (1920). — [3] Lecher, H., u. W. Stefken: Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2597 (1926). — [4] Löwig, C., Ann. Physik (1) **47**, 153 (1839). — [5] Rheinboldt, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1311 (1926). — [6] Rheinboldt, H., u. F. Tappermann: J. prakt. Chem. [2] **153**, 65 (1939). — [7] Schneider, F., u. E. Reinfeld: Biochem. Z. **318**, 507 (1947/48). — [8] Söderbeck, E.: Liebigs Ann. Chem. **419**, 298 (1919). — [9] Tasker, H. S., and H. O. Jones: J. chem. Soc. (London) **95**, 1917 (1909). — [10] Vogt, G.: Ann. Physik **119**, 148 (1861).

Prof. Dr. O. Glemser, Göttingen, Hospitalstraße 8—10.

Aus dem Kontroll-Laboratorium der Riedel-De Haën Aktiengesellschaft, Chemische Fabriken, Seelze/Hann.

Zur photometrischen Tellurbestimmung mit Thioharnstoff.

Vorläufige Mitteilung.

Von

Walter Nielsch.

(Eingegangen am 14. Oktober 1954.)

Kürzlich wurde gezeigt, daß die gelb gefärbten Tellur-Thioharnstoff-verbindungen sich zur quantitativen photometrischen Tellurbestimmung eignen. Eine Ausführungsform dieses Verfahrens wird seit 1½ Jahren zur Tellurschnellbestimmung in Kupfer-Tellurlegierungen angewendet[1]. Der Tellurgehalt dieser Legierungen beträgt 0,6—1,5% Tellur. Die hohe Empfindlichkeit der Bestimmungsreaktion (1 μg Te/je ml) gestattet, auch Tellurspuren unter anderem in Kupfer und Selen zu bestimmen. Kleine Mengen Tellur (0,01—0,0001%) in Kupferlegierungen lassen keine störungsfreie Warmverformung zu, so daß ein erhebliches technisches Interesse an einer schnellen Tellurspurenbestimmung besteht. Selen, das für technische Zwecke einen hohen Reinheitsgrad aufweisen muß, soll möglichst tellurfrei hergestellt werden. Beide Aufgabenstellungen lassen sich mittels einfacher Schnellanalysenmethoden durchführen. Tellur läßt sich aus Kupfersalzlösungen ausschütteln und kann anschließend mit Thioharnstoff angefärbt werden. Bei der entsprechenden Bestimmung in Selen, wird Selen mit Salpetersäure gelöst und mit

Thioharnstoff versetzt. Hierbei reduziert Thioharnstoff das gesamte Selen, während Tellur den gelb gefärbten Komplex bildet. Nach Auffüllen des Meßkolbens mit Wasser wird vom unlöslichen Selen partiell abfiltriert und photometriert. Es ist noch zu klären, ob bei diesem Tellurbestimmungsverfahren ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie bei der Wismutbestimmung, die in salpeter-[2], salz-[3], bromwasserstoff-[4] und phosphorsaurer[5] Lösung mit Thioharnstoff erfolgen kann. Eine systematische Untersuchung ist angelaufen, über die in dieser Zeitschrift später berichtet werden wird.

Literatur.

[1] Nielsch, W., und G. Böltz: Z. Metallkunde **45**, 380 (1954); vgl. diese Z. **144**, 212 (1955). — [2] Nielsch, W., und G. Böltz: Diese Z. **142**, 321 (1954). — [3] Nielsch, W., und G. Böltz: Diese Z. **143**, 13 (1954). — [4] Nielsch, W., und G. Böltz: Diese Z. **143**, 168 (1954). — [5] Nielsch, W., und G. Böltz: Metall (im Druck).

Dr. W. Nielsch, Seelze/Hannover, Hannoversche Str. 33.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz.

Ein neuer empfindlicher Nachweis des Berylliums.

Von
M. Theis.

(Eingegangen am 27. Oktober 1954.)

Seit einiger Zeit erlangt das Beryllium als Legierungsmetall zusehends mehr an Bedeutung; ein empfindlicher und spezifischer Nachweis des Metalls ist daher sehr wünschenswert.

Mehrere qualitative Nachweise für Beryllium sind seit längerer Zeit bekannt, so mit Chinalizarin[2], Morin[1, 3] und Oxin[5]. Im Chromazurol S ist ein Farbstoff gefunden worden, der einen sehr empfindlichen Nachweis des Berylliums in schwach saurem Gebiet erlaubt. Das Reagens, ein Fuchsonderivat (siehe Schulze-Julius, Farbstofftabellen, Nr. 841), bildet mit Beryllium einen violetten Farblack.

Bei dem in Frage kommenden p_H-Wert 5,5—6,5 bilden nur Eisen(III), Kupfer, Aluminium, Zirkon und Blei blaue oder violette Farblacke[4]. Die Störungen durch diese Metalle lassen sich, wie noch gezeigt wird, ausnahmslos beseitigen. Da die Farblackbildung in schwach saurem Medium erfolgt, sind Störungen durch die Erdalkalien ausgeschaltet, die nur in alkalischem Medium mit dem Farbstoff violette Verbindungen bilden.

Nachweis des Berylliums im Reagensglas.

Fügt man zu der schwach sauren, Beryllium enthaltenden Lösung so viel Natriumacetatlösung, daß ein p_H-Wert von etwa 6 erreicht ist, und gibt man 3 Tropfen der 0,4%igen wäßrigen Lösung von Chromazurol S zu, so färbt sich die

Lösung im Reagensglas violett. In einem Volumen von 10,6 ml lassen sich so noch 1,8 μg Be nachweisen, das entspricht einer Verdünnungsgrenze von 1 : 5900000.

Nachweis auf der Tüpfelplatte:

Man bringt einen Tropfen der Lösung auf die Tüpfelplatte, fügt einen Tropfen 2 m Natriumacetatlösung sowie einen Tropfen der Farbstofflösung hinzu und vermischt mit einem Glasstab. Bei mehr als 1 μg Be ist die Flüssigkeit auf der Tüpfelplatte tiefviolett gefärbt. Bei mehr als 0,3 μg in 0,5 ml Lösung (Verdünnung 1 : 1660000) färbt sich die Flüssigkeit nach einigen Minuten rosaviolett mit einem reinblauen Rand. Bei weniger als 0,3 μg ist die Flüssigkeit braungrün bis leicht rosa gefärbt, mit einem blauen Rand. Die Bildung des blauen Ringes ist sehr charakteristisch für Beryllium, weil der Ring auch bei vorsichtigem Abspülen der Lösung auf der Tüpfelplatte haften bleibt. Andere Metalle geben diese Erscheinung nicht. Die Ausbildung des blauen Ringes und Grünbraunfärbung der Lösung erfolgt noch bei 0,1 μg Be in 0,45 ml; das entspricht einer Verdünnung von 1 : 4500000. Die natriumacetathaltige Lösung des Farbstoffes selbst ist gelb.

Nachweis des Berylliums auf der Tüpfelplatte in Anwesenheit anderer Metalle.

1. Nachweis neben Eisen(III):

Eisen bildet mit dem Reagens einen blauen bis grünblauen Farblack, der die Reaktion mit geringen Mengen Beryllium stören würde. Die Störung läßt sich durch Hinzufügen eines Tropfens einer 5%igen Weinsäurelösung beseitigen. Es kann noch 1 μg Be neben 15 mg Eisen in 0,9 ml Lösung an der braungrünen Farbe und Ausbildung des blauen Randes erkannt werden.

2. Nachweis neben Aluminium:

Eine Aluminium enthaltende Lösung färbt sich bei Zusatz der Farbstofflösung violett. Durch das Auftreten des blauen Randes neben der violetten Flüssigkeit läßt sich aber noch 1 μg Be in 0,8 ml einwandfrei nachweisen.

3. Nachweis neben Zirkonium:

Zirkonium bildet mit dem Reagens ebenfalls einen violetten Farblack. Die Störung läßt sich durch Zugabe von wenig festem Natriumfluorid beseitigen.

4. Nachweis neben Kupfer:

Kupfer bildet mit Chromazurol S einen königsblauen Farblack. Bei Anwesenheit von auch nur Spuren Beryllium ist die Farbe der Testlösung jedoch blauviolett. Durch Zusatz eines Tropfens Komplexon III-lösung verschwindet die blaue Kupferfarbe, die Lösung wird rosaviolett. Auch ohne Komplexonzusatz ist neben der blauvioletten Farbe bei Anwesenheit von Kupfer der blaue Ring um die Flüssigkeit sehr gut zu sehen. Es lassen sich noch 0,7 μg Be neben 3,19 mg Cu in 2,0 ml nachweisen.

5. Nachweis neben den Metallen der Erdalkaligruppe:

Die Erdalkalien stören nicht. Es können noch 0,5 μg Be neben der mehr als zehntausendfachen Menge der Erdalkalimetalle nachgewiesen werden.

Zusammenfassung.

Die Verwendung von Chromazurol S als Reagens ermöglicht einen neuen und sehr empfindlichen Nachweis für Beryllium. Die Reaktion wird in schwach saurem Medium ausgeführt. Störungen durch Fremdmetalle lassen sich durch einfache Maskierungsreaktionen beseitigen.

Literatur.

[1] Beck, G.: Mikrochemie **20**, 194 (1936). — Microchim. Acta **2**, 9, 287 (1937). — [2] Feigl, F.: Spot Tests, S. 148. — [3] Gotô, H.: C. A. **35**, 1720 (1941). — [4] Theis, M.: Diese Z. **144**, 107 (1955), und im Druck. — [5] Zermatten, H., and J. Versluys: Proc. Acad. Sci., Amsterdam **36**, 868 (1934). — C. A. **28**, 953 (1934).

M. Theis, Graz, Universitätsplatz 1 (Österreich).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Polarographie. J. W. Sargent, A. F. Clifford und W. R. Lemmon[1] haben eine Apparatur zur *Polarographie an der rotierenden Platinelektrode in flüssigem Fluorwasserstoff* als Lösungsmittel angegeben (Abb. 1). Als Werkstoff ist keinerlei Metall, sondern nur „Kel-F" (Polytrifluorchloräthylen) verwendet, das auch gegenüber stark sauren Lösungen völlig korrosionsfest ist und durchsichtige Apparate zu bauen erlaubt. Die Unbenetzbarkeit erleichtert außerdem die Reinigung.

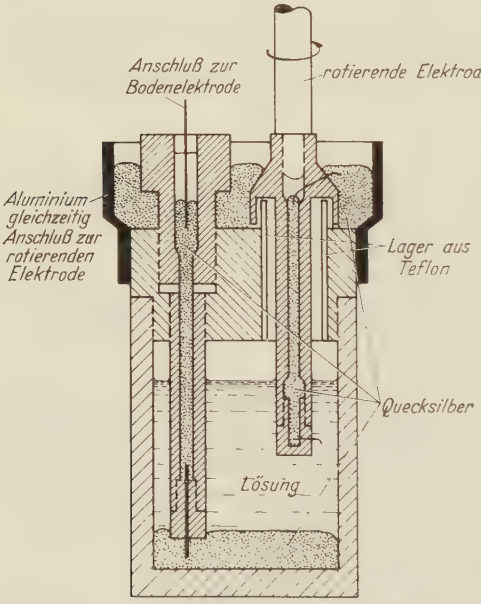


Abb. 1. Polarographiergefäß mit rotierender Elektrode nach Sargent u. Mitarb. (Der Deckel enthält außerdem nicht gezeichnete Zu- und Ablaßstutzen.)

Fluorwasserstoff wird zunächst verflüssigt (50 ml), wird dann zur Trocknung nach J. H. Simons[2] bis zu einer minimalen Leitfähigkeit an Nickelelektroden elektrolysiert und anschließend aus diesem Kel-F-Trockengefäß in einen Reservebehälter destilliert (Glasmantel zur Kühlung mit Alkohol von —35° C), aus dem eine gewünschte Menge in einen mit Substanz vorbeschickten Mischer übergeführt wird, und in dem mit Stickstoff gerührt wird. Durch ein Nadelventil wird dann in das Polarographiergefäß abgelassen, dessen Konstruktion aus Abb. 1 ersichtlich ist, und das auf 0° C temperiert wird. Abb. 1 enthält auch die Konstruktion der rotierenden Elektrode. Die Bodenelektrode kann auch durch ein hinreichend großes Metallblech ersetzt werden.

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1727—1729 (1953). Mining & Manufacturing Co., St. Paul, Minn. (USA).

[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **32**, 178 (1940).

C. A. Streuli und W. D. Cooke[1] haben die Quecksilbertropfelektrode bei polarographischen Untersuchungen durch eine große *ruhende Quecksilberelektrode* ersetzt und dabei festgestellt, daß eine ruhende Quecksilberoberfläche von beispielsweise 3 cm² sich zur polarographischen Analyse von *Tl*, *Pb*, *Cd*, *Cu*, *Zn*, *In* und *Bi* vorzüglich eignet. Allerdings erhält man dann an Stelle der üblichen Stromspannungskurven solche, die denen der oscillographischen Polarographie[2] erstaunlich gut entsprechen: Es entstehen Maxima statt Stufen und diese gehorchen der Gleichung von Randles-Ševčik[3]

$$i_{max} = k \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot V^{1/2} \cdot c$$

auf 5% genau, wenn $k = 217$ (nach Ševčik) gesetzt wird und A die Elektrodenoberfläche bedeutet. Die „Spitzenhöhe" i_{max} ist also nicht nur der Konzentration sondern auch der Wurzel der Geschwindigkeit des Spannungsdurchlaufs (V) proportional. Die langsame Entstehung der großen Diffusionsschicht verursacht ein Diffusionsstrommaximum. Als besonderer Vorteil der ruhenden Quecksilberelektrode ist zu werten, daß der Kapazitätsstrom sehr klein ist, der Grundstrom daher auch bei geringsten Konzentrationen die Spitze nicht verdeckt, daß also mit größerer Empfindlichkeit gearbeitet werden kann. Wird die Empfindlichkeit auf ein Maximum eingestellt — hierzu gehört auch die Wahl einer großen Quecksilberoberfläche und einer großen Durchlaufgeschwindigkeit der Spannung — so gelingen noch Analysen an 10^{-6} m Lösungen. — Trotzdem die Oberfläche der Elektrode nicht erneuert wird wie bei der Tropfelektrode, ist die Spitzenhöhe bei einer Zn-Lösung bemerkenswerter Weise unabhängig von einer bis zu 20fachen Bleimenge. Übliche Halbstufenpotentiale sind natürlich nicht meßbar, doch sind die „Halbspitzenpotentiale" (Potentiale, bei denen der Diffusionsstrom die halbe Spitzenhöhe erreicht) ersteren nahezu gleich. Sie liegen z. B. für Tl, Cd und Bi bei — 0,43, — 0,56 und — 0,02 V gegenüber — 0,46, — 0,61 und — 0,01 V an der Tropfelektrode. Bei Reduktionen, die nicht zur Amalgambildung führen, also vor allem bei der Analyse organischer Depolarisatoren, treten noch unkontrollierbare Verschiebungen der Halbspitzenpotentiale auf. Auch erfüllen derartige Substanzen die Randles-Gleichung nicht. Sie können daher nur an Hand von Eichkurven analysiert werden. — In einer weiteren Mitteilung haben die gleichen Autoren[4] *das Polarographiergefäß* näher beschrieben: Es ist in Abb. 2 wiedergegeben. Eine Behandlung der Innenfläche mit Desicote (Beckman) verhindert Benetzung und stellt eine konstante Quecksilberoberfläche sicher. Vor Aufnahme des Polarogramms wird durch die eintauchende

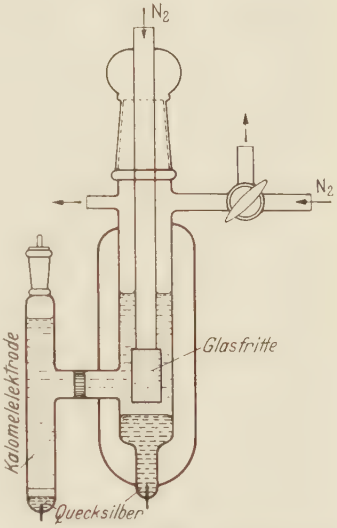


Abb. 2. Polarographiergefäß nach Streuli und Cooke mit ruhender Kathode.

[1] J. physic. Chem. **57**, 824—826 (1953). Cornell Univ., Ithaca, N. Y. (USA).

[2] Delahay, P., J. physic. Chem. **54**, 630 (1950). Siehe auch Delahay, P., Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 129 (1951); vgl. diese Z. **135**, 40 (1952).

[3] Randles, J. E. B., Trans. Faraday Soc. **44**, 327 (1948); Ševčik, A., Collect. czechoslov. chem. Commun. **13**, 349 (1948).

[4] Streuli, C. A., and W. D. Cooke, Analyt. Chemistry **25**, 1691—1696 (1953).

Glasfritte 20 min mit Stickstoff durchperlt. Das Gefäß wird durch den Wassermantel temperiert. Es faßt in den angegebenen Abmessungen 10—20 ml Lösung.

Über Polarogramme an festen Gold-, Graphit-, Bleidioxyd- und Platin-Elektroden haben S. S. Lord jr. und L. B. Rogers[1] sehr eingehende Untersuchungen angestellt und dabei vor allem den Einfluß des Elektrodenmaterials, seiner Vorbehandlung und der Rotationsgeschwindigkeit der Elektroden, sowie den Einfluß der Richtung des Spannungsdurchlaufs bei verschiedenen Elektrodenreaktionen systematisch geprüft. — *Einfluß des Elektrodenmaterials.* Polarogramme in 0,1 n Lösungen von HCl, H_2SO_4 und NaOH (bei 0V beginnend mit 110 mV je Minute) bewiesen, daß die stationäre Goldelektrode wegen höherer Wasserstoff- und Sauerstoffüberspannung deutlich überlegen ist, wenn halogenidfreie Lösungen vorliegen. Stationäre Gold- und Graphitelektroden sind insbesondere in alkalischer Lösung gut anwendbar, letztere allerdings nur mit frischer Bruchfläche. Bleidioxydelektroden sind wenig geeignet. Alterung von 4 Tagen änderte das Polarogramm nicht. — Das Halbstufenpotential in $2 \cdot 10^{-4}$ n Silbersulfatlösung in 0,1 n Schwefelsäure wird bei der stationären Elektrode in der Reihenfolge Gold, Platin, Graphit zu kleineren Werten verschoben (insgesamt etwa 50 mV). Wird rotiert, so verlieren sich die Unterschiede. An der Graphitelektrode sind die Polarogramme wenig gut reproduzierbar. Besteht die Elektrodenreaktion lediglich in einer Änderung der Ionenwertigkeit, so nimmt der Einfluß des Elektrodenmaterials mit steigender Reversibilität ab. Auch bei der Hydroxylaminoxydation beim Redoxgleichgewicht des Chinhydrons macht sich der Einfluß des Elektrodenmaterials bemerkbar. In den Polarogrammen von Anilinen ist der Einfluß des Elektrodenmaterials durch Abscheidung von Oxydations- und Polymerisationsprodukten verdeckt. — Die Elektrodenvorbehandlung ist eingehend an Eisen(III)- und Eisen(II)-Ionenlösungen in 0,1 n Salzsäure untersucht. Eine Vorbehandlung durch Waschen, durch anodische oder kathodische Vorpolarisation (30 sec bei + 1,5 V bzw. 30 sec bei —0,5 V) wirkt sich auf die Gestalt des Polarogramms nur wenig aus, doch wird das Halbstufenpotential in jedem Fall gegenüber unbehandelten Elektroden edler. — Der Einfluß der Elektrodenreaktion ist ebenfalls von den Elektroden abhängig. Obwohl das Bild des Polarogramms in der Regel mit steigender Rotationsgeschwindigkeit abgeflachter erscheint, nimmt der Diffusionsstrom anfangs stark zu und strebt einem Endwert bei hoher Rotationsgeschwindigkeit zu. Wirkt das Elektrodenmaterial katalytisch, dann ist der Diffusionsstrom von der Rotationsgeschwindigkeit fast unabhängig. Die übliche Richtung des Spannungsdurchlaufs führt zu den ausgeprägtesten Polarogrammen. Anfangswert und Dauer des Spannungsdurchlaufs, sogar die Zeit während der eine Elektrode am Anfangswert belassen wird, üben meßbare Effekte aus. Elektrodenmaterial, Elektrodenreaktion und Rotationsgeschwindigkeit sind maßgebend dafür, daß auch die Proportionalität des Diffusionsstroms mit der Konzentration zuweilen verwischt ist.

I. M. Kolthoff und N. Tanaka[2] berichten über *Versuche an ruhenden und rotierenden Platindrahtelektroden,* die ausgeführt wurden, um die in der Polarographie und Voltametrie oft auch in indifferenten reinen Grundlösungen auftretenden relativ hohen Grundströme aufzuklären und ihre Beseitigung zu ermöglichen. — Eine Platinelektrode (0,1 cm^2 Oberfläche) wird dann als „rein" angesprochen, wenn sie so lange in 0,1 m Überchlorsäure gegen eine gesätt. Kalomelelektrode kurzgeschlossen ist, bis der Stromfluß auf Null abgesunken ist. Werden an solchen reinen Elektroden Stromspannungskurven in sauerstofffreien Lösungen

[1] Analyt. Chemistry **26**, 284—295 (1954). Inst. Technol. Cambridge, Mass. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **26**, 632—636 (1954). Univ. Minneapolis, Minn. (USA).

(0,1 m Überchlorsäure, Acetatpufferlösung von p_H 5, Natriumboratlösung von p_H 9 und 0,1 m Natronlauge) „rückwärts", also mit positiver werdendem Potential aufgenommen, so wird bereits vor einer Sauerstoffentwicklung eine anodische Stufe beobachtet, deren Beginn mit steigendem p_H-Wert bei negativeren Potentialen liegt. Wird umgekehrt das Polarogramm beim Potential der Sauerstoffentwicklung begonnen, so ist stets eine in gleicher Weise p_H-abhängige kathodische Stufe in der Art eines kleinen Maximums feststellbar, deren Lagen mit den von W. M. LATIMER[1] angegebenen reversiblen Pt | Pt(OH)$_2$-Potentialen sehr gut übereinstimmen. Luftgesättigte Lösungen geben grundsätzlich das gleiche Bild. — Wird die Elektrode 10 min bei −2 V kathodisch vorpolarisiert (Wasserstoffentwicklung) und die i–E-Kurve mit steigender Spannung gemessen, so tritt eine besonders große anodische Vorstufe auf, die nach Waschen mit luftfreiem Wasser fast, bei Behandeln mit Oxydationsmitteln, also durch Beseitigung des adsorbierten Wasserstoffs, völlig verschwindet, so daß nur die auch ohne Vorpolarisation feststellbare Vorstufe sichtbar wird. Letztere ist einem Platinoxydfilm zuzuschreiben, der bei kurzer kathodischer Vorpolarisation nicht beseitigt wird. Die i—t-Kurven bei Polarisation sind bei ruhender und rotierender Elektrode in 0,1 m Überchlorsäure praktisch gleich. Mit Oxydationsmitteln (Cerat, Chromat, Permanganat in saurer Lösung, nicht aber Eisen(III)-salz) vorbehandelte Elektroden, von +0,7 V zu negativeren Potentialen hin polarographiert, zeigen das zuvor erwähnte kathodische Maximum, dessen Ausmessung einer von der Art des Oxydationsmittels und der Dauer der Behandlung abhängigen Strommenge zwischen 0,2 und $1 \cdot 10^{-3}$ Coulomb cm^{-2} entspricht. Der Oxydfilm wird durch ausreichende Behandlung mit Reduktionsmitteln wie Eisen(II)-sulfat oder Arsenit (0,01 m in 1 m Salzsäure) völlig beseitigt. Die beobachteten Stufen stellen somit keine Diffusionsströme dar. Sie sind jedoch die Ursache dazu, daß das Bild einer in ihren Existenzbereich fallenden Depolarisatorstufe stark verändert sein kann und exakte reproduzierbare Ergebnisse nur nach sorgfältiger Korrektion um den scheinbaren Grundstrom erzielbar sind.

W. DIRSCHERL und K. OTTO[2] haben die *Verwendbarkeit einer vibrierenden Platinmikroelektrode bei polarographischen Messungen* näher untersucht. Die Elektrode wird durch einen Elektromagneten betrieben und schwingt mit 50 Hz, also mit konstanter Frequenz. Die Geschwindigkeit der Spitze des durch ein Glasröhrchen im übrigen abgedeckten Platindrahtes als Elektrode in der Lösung kann durch Verstellen der Amplitude von einigen Millimetern verändert werden. In Kaliumjodidlösungen (10^{-3} – 10^{-1} m) in n Schwefelsäure erhält man die üblichen linear konzentrationsabhängigen Stufenhöhen, deren Höhe aber von der Elektrodengeschwindigkeit abhängig ist und bei einer Amplitude $a > 1$ der Gleichung $i_d = k \cdot (2a)^{0,5}$ sehr gut folgt. Der Temperaturkoeffizient des Diffusionsstroms an der Vibrierelektrode beträgt 2,53% bei 26 °C und 1,9% bei 39 °C. — Sowohl bei Jodid- wie auch bei Sauerstoffanalysen (in 0,1 n Natronlauge) findet bei Verwenden der Vibrierelektrode eine Abnahme der Stufenhöhe mit der Zeit statt, da etwa 10–20fach größere Ströme als an der Tropfelektrode fließen und die starke Bewegung der Elektrode (> 100 cm/sec) eine sehr kleine Diffusionsschichtdicke ($4 \cdot 10^{-4}$ cm) bedingt. Die Abnahme kann nicht durch eine Vergiftung verursacht sein, da eine Berechnung quantitative Übereinstimmung zeigt. Die Abnahme mit der Zeit stört insbesondere dann, wenn kleine Volumina bei erhöhter Temperatur polarographiert werden sollen.

[1] Oxydation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions, 2. Aufl., Prentice Hall, New York 1952.

[2] Chemie-Ing.-Techn. **26**, 321—324 (1954). Univ. Bonn.

Eine relativ einfache Anordnung zur oscillographischen Bestimmung von Halbstufenpotentialen haben A. Rodriguez und J. Sancho[1] beschrieben. Durch Überlagerung einer Wechselspannung [geringer Amplitude bei der Aufnahme eines Polarogramms] wird bei zwischen 0 und 3 V einstellbaren Potentialen (kathodisch oder anodisch) die Änderung der Diffusionsstromstärke mit der Halbwellenwechselspannung auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht. Sie ist beim Halbstufenpotential maximal und erlaubt so auch bei nicht reversiblen Elektrodenreaktionen eine schnelle Ermittlung der Halbstufenpotentiale auf ± 0,5 mV, die an einem angekoppelten Röhrenvoltmeter abgelesen werden. Gerät und Schaltung sind ausführlich angegeben.

I. Shain und A. L. Crittenden[2] haben eingehendere Untersuchungen über die *Abhängigkeit der Diffusionsstromstärke* bei der Polarographie an der rotierenden Platinelektrode (600 U/min) *von der Geschwindigkeit der Spannungsänderung* beim Durchlauf des Polarogramms ausgeführt und festgestellt, daß der Diffusionsstrom in den in der Tabelle angegebenen Beispielen der Änderungsgeschwindigkeit direkt proportional ist:

Lösung	Konzentrationsbereich in Molen je Liter	Bereich des Spannungsdurchlaufs	Fehler in ± %
J^- in KNO_3	0,0002 -0,005	0,0 bis + 1,0 V	3
J^- in KCl			
(1. Stufe)	0,0005 -0,004	+ 0,25 bis + 1,25 V	5
(2. Stufe)	0,0005—0,004	+ 0,25 bis + 1,25 V	3
J^- in Schw.säure	0,0005—0,005	0,0 bis + 1,0 V	4
$Fe(CN)_6^{4-}$	0,0005—0,005	0,0 bis + 1,0 V	3
JO_3^-	0,0001—0,001	+ 0,75 bis — 0,25 V	3
$Ag(NH_3)_2^+$	0,0003—0,004	0,0 bis — 1,0 V	8
Hydrochinon	0,0002 -0,002	0,0 bis + 1,0 V	4

Polarogramme der angeführten Ionen können daher an der rotierenden Platinelektrode sehr schnell aufgenommen werden, eine Extrapolation auf unendlich langsame Spannungsänderung gestattet darüber hinaus die Eliminierung des Kapazitätsstroms. — Die Aufnahme der Polarogramme erfolgte mit einem Kathodenstrahlpolarographen, der dem von F. C. Snowden und S. H. T. Page[3] ähnlich und ausführlich beschrieben ist. Der lineare und in seiner Geschwindigkeit einstellbare (0—1 V/sec) Spannungsdurchlauf erfolgt mittels durch Motor betriebenem Potentiometer.

Von gewissem analytischen Interesse sind Untersuchungen, die J. Goffart, G. Michel und G. Duyckaerts[4] an dem *Quecksilber-Komplexonkomplex* polarographisch ausgeführt haben, wobei sie feststellen, daß das Halbstufenpotential der anodischen Depolarisierungswelle von Komplexon (Äthylendiamintetraessigsäure) nur wenig positiver liegt als das der Reduktionsstufe des Quecksilber-Komplexonkomplexes. Eine nähere Untersuchung der Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale vom p_H-Wert im Bereich zwischen 4,5 und 9,5 in Phosphat- und Boratpufferlösungen und die Messung des Redox-Gleichgewichtspotentials bei Komplexonüberschuß ermöglichten die Bestimmung der Stabilitätskonstanten des einzigen,

[1] An. Real Soc. españ. Física Quím. Ser. B **49**, 657—662 (1953). Univ. Murcia (Spanien).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 281—284 (1954). Univ. Seattle, Wash. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **22**, 969 (1950); vgl. diese Z. **132**, 374 (1951).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 184—193 (1953). Univ. Lüttich (Belgien).

in bedeutender Menge vorhandenen Komplexons HgY^{--} (aus $Hg^{++} + Y^{4-}$) zu $10^{-22,15 \pm 0,05}$ bei 25° C. Die Diffusionsstromkonstante wird innerhalb der Fehlergrenze für die Oxydations- wie für die Reduktionsreaktion bis hinauf zu p_H 7,5 gleich befunden; sie beträgt 2,86 ± 0,03. Es werden $5 \cdot 10^{-4}$ m Hg^{II}-Salzlösungen mit 10^{-2} m Komplexongehalt und 0,01% Gelatine bei der Ionenstärke 0,065 polarographiert (m = 2,5 mg sec^{-1}, t = 2–3 sec). — G. Michel[1] hat auf diesem Ergebnis und auf Komplexonkonstanten von G. Schwarzenbach u. Mitarb.[2] aufbauend die *Möglichkeit der amperometrischen Titration verschiedener Kationen bei Gegenwart von Komplexon* untersucht. An den relativ stabilen Komplexen von Mn^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Hg^{++} und Zn^{++} in 10^{-4} bis 10^{-3} m Lösung erhält man aus der Erniedrigung der Komplexonstufe in gepufferter Lösung von p_H 6,4 normale Amperogramme, jedoch nicht bei den Erdalkali-Ionen. Die geringere Stabilität ihrer Komplexonkomplexe — die Konstanten liegen zwischen 10^{-11} und 10^{-8} — führt zu anomalen Verlauf, wie aus der Abb. 3 entnommen werden kann. Er kommt dadurch zustande, daß nicht allein die Diffusion des noch ungebundenen Komplexons sondern auch eine merkliche Dissoziation des Komplexes als ein „kinetischer Strom" für den gemessenen Diffusionsstrom verantwortlich zu machen ist, wie an Berechnungen zu Versuchen quantitativ belegt wird.

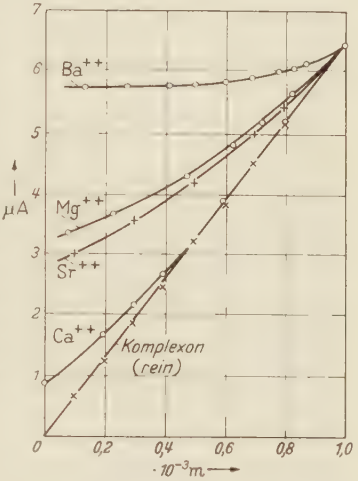


Abb. 3. Stufenhöhen komplexonhaltiger Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration des Komplexons bzw. der Erdalkali-Ionen (nach Michel).

Potentiometrische Polarographie nennen R. N. Adams, Ch. N. Reilley und N. H. Furman[3] ein Verfahren, bei welchem sie die Stromspannungskurven nicht, wie in der Polarographie üblich, mit stetig veränderter Spannung, sondern mit stetig veränderter Stromstärke aufnehmen und den Spannungsverlauf dann mittels p_H-Meter feststellen. Wird eine ausreichend invariante Stromquelle benutzt, z. B. das Netzgerät von Ch. N. Reilley, R. N. Adams und N. H. Furman[4] oder eine geeignete Batterie, und wird die Stromstärke durch Einschalten von Dekadenwiderständen stetig verändert (es sind Stromstärkebereiche zwischen 3 μA und 15 mA vorgesehen), so werden auch dann gut reproduzierbare Stromspannungskurven erhalten, wenn feste Elektroden verwendet werden. Die jeweilige Stromstärke kann aus den eingeschalteten Widerständen berechnet oder — falls keine Präzisionswiderstände eingeschaltet sind — durch Messen des Spannungsabfalls über einen Eichwiderstand bestimmt werden. Auf eine Korrektur um den Spannungsabfall in der Lösung kann aber nur dann verzichtet werden, wenn die Stromstärke direkt mittels Mikroamperemeter gemessen wird. Zur Analyse wird am besten eine rotierende Platinelektrode verwendet, die gegen eine ruhende geschaltet ist, welche einfach als Draht um die Brücke zur Bezugselektrode gewickelt ist. Mißt man gegen die gesätt. Kalomel- oder Bleiamalgam Bleisulfatbezugs-

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 87—96 (1954). Univ. Brüssel.
[2] Helv. chim. Acta **30**, 1798 (1947); **32**, 1543 (1949); **34**, 1503 (1951).
[3] Analyt. Chemistry **25**, 1160–1164, 1313 (1953). Univ. Princeton, N. J. (USA).
[4] Analyt. Chemistry **24**, 1044 (1952); vgl. diese Z. **138**, 372 (1953).

elektrode, also gegen eine vom Elektrolysekreis getrennte Elektrode und benutzt ein p_H-Meter mit hohem Eingangswiderstand, dann werden zur Messung nur so kleine Ströme entnommen, daß die übliche IR-Korrektur überhaupt keine Rolle spielt. — Praktisch wird einfach erst die kathodische Welle und anschließend nach Umpolen der Stromrichtung die anodische Welle aufgenommen. Zur Glättung der Spannungsanzeige kann das p_H-Meter durch einen Kondensator (40—80 μF) überbrückt werden.

Das Verfahren bedeutet natürlich nur eine neue Technik der Aufnahme von Stromspannungskurven, für die im übrigen alle bekannten Gesetzmäßigkeiten gelten, wie z. B. die Ilkovič-Gleichung usw. Die Methode bietet jedoch besondere Vorteile, z. B. bei der Bestimmung der *Stromausbeute für coulometrische Analysen*, da die Spannungsanzeige für den Grundstrom, also in der reinen Grundlösung, und die für den Oxydationsstrom von z. B. Ce^{IV} schnell und einfach verglichen werden können und die Grenzen des maximal zulässigen Elektrolysierstroms schnell erkennen lassen. Auch ist die Bestimmung von Halbstufenpotentialen an Systemen möglich, die sich wie z. B. Fe^{III}/Fe^{II} in Salzsäure an der Quecksilbertropfelektrode nicht messen lassen.

Nach dieser Methode läßt sich *Eisen(III) in Erzen* in 6 m Salzsäure kathodisch sehr einfach bestimmen, indem die Stromstärke so lange gesteigert wird, bis, gegen die Bleiamalgam-Bleisulfatelektrode gemessen, eine Spannung von 0,50 V angezeigt wird. Der Fehler beträgt höchstens 1%, wenn gleichmäßig vorbehandelte Elektroden verwendet werden (mehrfache Verwendung ohne besondere Zwischenreinigung).

Über die Verwendung der Quecksilbertropfelektrode in der potentiometrischen Polarographie soll demnächst berichtet werden.

Die Halbstufenpotentiale von 29 verschiedenen metallischen Kationen in 2 verschiedenen Acetatpufferlösungen (A = 1 m Essigsäure, 1 m Ammoniumacetatlösung mit 0,001% Gelatine; B = entsprechende Lösungen 2molar und 0,01% Gelatine) bei p_H 4,8 wurden auf $\pm$0,1 mV genau (gegen die gesätt. Kalomelelektrode) unter Berücksichtigung der iR-Korrektur bei 25,0 ± 0,1 C von M. A. de Sesa, D. N. Hume, A. C. Glamm jr. und D. D. de Ford[1] neu bestimmt. Die Metalle lagen hierbei als Nitrate in 10^{-3} m Lösung vor. Die Ergebnisse sind im Original tabellarisch zusammengestellt. K. Cruse.

J. A. Lewis und K. C. Overton[2] entwickelten eine Apparatur zur *automatischen polarographischen Registrierung der Konzentration von Metall-Ionen* in fließenden oder ruhenden Lösungen. Verwendet werden 2 Quecksilbertropfelektroden, womit nicht nur die einfache und die Differentialpolarographie, sondern auch die derivative Polarographie möglich ist. Die Apparatur wird mit Lösungen bekannten Gehalts geeicht. Bei einer Durchflußgeschwindigkeit durch die Zellen von 40—150 ml/min werden konstante und befriedigende Werte erreicht. Die Konzentration der Lösungen wird zwischen 0 und 500 μg der Metalle je ml variiert. Die Apparatur eignet sich zur Bestimmung von Konzentrationsänderungen von Lösungen, z. B. beim Plattieren oder bei der Auslaugung von Erzen. G. Denk.

F. Ender, E. Fahrbach und H. J. Teuber[3] haben ein interessantes Beispiel für die *Anwendung der Polarographie zur Unterscheidung von Strukturtypen organischer Verbindungen* gegeben. Indole und Tetrahydrocarbazole sind unter

[1] Analyt. Chemistry **25**, 983—984 (1953). Massachusetts Inst. Technol., Cambridge, Mass., und Northw. Univ. Evanston, Ill. (USA).

[2] Analyst (London) **79**, 293—297 (1954). Chem. Res. Lab., Teddington, Middles.

[3] Angew. Chem. **66**, 293 (1954). Univ. Heidelberg.

geeigneten Versuchsbedingungen nicht als Depolarisatoren wirksam. Indolenine und Carbazolenine aber zeigen in alkoholischer Boratpufferlösung (0,2 m Borsäurelösung und 0,02 n Kalilauge in gleichen Teilen) eine Stufe bei — 1,7 V gegen die Kalomelelektrode und α-Methylendihydroindole (FISCHER-Basen) sowie N-Vinylcarbazol als leichter reduzierbare Substanzen bei $E^1/_2$ — 1,3 V. Im übrigen sind Dihydroindole mit nur gesättigten Gruppen als Substituenten polarographisch nicht reduzierbar. — Substituenten verschieben die Halbstufenpotentiale um 50—100 mV, gefährden die Analyse der Struktur der Verbindungen also nicht, es sei denn, daß der Konjugationsgrad oder die Planierung der Molekel durch den Substituenten erhöht wird, oder daß der Substituent eine ungesättigte Gruppe mit ähnlichem Depolarisationspotential enthält. Die relativ leichte Reduzierbarkeit der FISCHER-Basen ist darauf zurückzuführen, daß die Konjugation der C - C-Doppelbindung der Base mit dem Benzolring keine Zunahme der Aromatisierung bedeutet. Indole und Dihydroindole sind als vollaromatische Molekeln anzusprechen und daher polarographisch nicht reduzierbar.

W. HANS und F. VON STURM[1] haben zusammenfassend über die *Polarographie in organischen Lösungsmitteln* berichtet und hierzu vor allem die Art der dabei auftretenden Maxima, ihre Abhängigkeit vom Lösungsmittel, von der Tropfzeit und von der Leitsalzkonzentration, sowie Methoden zu ihrer Unterdrückung untersucht. Bei allen Versuchen dient wasserfreies Kupfer(II)-chlorid als Depolarisator, das in ausreichend verschiedenen Lösungsmitteln löslich ist. Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol, Amylalkohol, Glycerin, Pyridin, Benzol-Methanol, Essigsäureanhydrid-Methanol, Essigsäure, Tetrahydrofuran, Chloroform-Methanol und Benzin-Benzol werden als Lösungsmittel verwandt. Besonders gereinigtes Lithiumchlorid dient als Leitsalz. Auch wenn wegen der erhöhten Sauerstofflöslichkeit in organischen Lösungsmitteln besonders sorgfältig (10—30 min) mit Wasserstoff entlüftet wird, der mit Lösungsmitteldampf vorgesättigt ist, und wenn Capillare und Bodenquecksilber erst *nach* dem Entlüften eingesetzt werden, treten polarographische Maxima 1. und 2. Art, auch sogenannte invertierte Maxima[2] auf, die sich als stark vom Lösungsmittel abhängig erweisen; z. B. sind solche 2. Art in Methanol und Äthanol besonders ausgeprägt, in höheren Alkoholen jedoch kaum feststellbar. Glycerin zeigt überhaupt keine Maxima. Eine Steigerung der Hg-Ausflußgeschwindigkeit (t 1 bis 4 sec) erhöht die Maxima ebenso wie in wäßriger Lösung, insbesondere treten dann Maxima 1. Art hervor. Erhöhung der Leitfähigkeit, d. h. hohe Leitsalzkonzentration, läßt Maxima 2. Art z. B. in Benzol-Methanolgemisch deutlich hervortreten, doch beobachtet man bei Änderung der Leitsalzkonzentration grundsätzlich sehr verschiedenartige Wirkungen. Als Dämpfer werden untersucht (vornehmlich in Methanol): Methylenblau, Eosin, Neutralrot, Dimethylgelb u. Phenolphthalein[3], Tylose und Äthylcellulose, Ölsäure, dodecylsulfonsaures und dodecylschwefelsaures Natrium[3], Strychnin, Brucin, Narcotin[3], Äthylmorphinhydrochlorid[3], Desoxycorticosteronacetat und Testosteronpropionat, Digitoxin und Kombetin. Als gute Dämpfer erwiesen sich Methylenblau (0,001%) (auch bei kleinen Tropfzeiten), Äthylcellulose (0,02%), Ölsäure (0,01%), Strychnin, Brucin (0,001%), Digitoxin (0,002%) und vor allem Kombetin (0,01%). In vielen Fällen sind Kombinationen wie z. B. Ölsäure + Äthylmorphinhydrochlorid in Methanol, oder Cholesterin + Brucin in Äthanol, oder Methylenblau + Brucin in Butanol besonders stark wirksam. Beobachtet man Stufendeformationen, so muß die Dämpferkonzentration herabgesetzt werden.

[1] Angew. Chem. **65**, 393—397 (1953). Univ. Bonn.
[2] HANS, W., u. F. von STURM: Z. Elektrochem. **57**, 416 (1953).
[3] Schlechte Dämpfer.

A. Frisque, V. W. Meloche und I. Shain[1] sind der Frage nachgegangen, wie ein *Polarogramm zweier Komponenten* ausgewertet werden kann, deren Halbstufenpotentiale so benachbart sind, daß nur eine Stufe entsteht. Grundsätzlich einfache theoretische Überlegungen (Ilkovič-Gleichung und Additivität der Diffusionsströme) führen zu dem Ergebnis, daß das Konzentrationsverhältnis beider Substanzen ermittelt werden kann, wenn der Gesamtdiffusionsstrom und außerdem der Diffusionsstrom beim „minimalen Fehlerpotential" — es beträgt für ein binäres Gemisch aus A und B, dessen Reduktion mit dem gleichen Elektronenumsatz n verbunden ist, $E = {}^1/_2 (E^{1}/_{2A} + E^{1}/_{2B})$ — gemessen wird (ist $n_A = n_B$, so ist die ebenfalls angegebene Beziehung komplizierter,) und wenn die Konzentrationsabhängigkeit der Stufenhöhen beider Substanzen bekannt ist. — Die Überlegungen werden an Pb-Tl-Gemischen (10^{-3} m) in 0,1 n Kaliumchloridlösung mit einem Gehalt von 0,001 m Salzsäure und 0,002% Gelatine geprüft und bestätigt gefunden. Im einzelnen muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

K. Cruse.

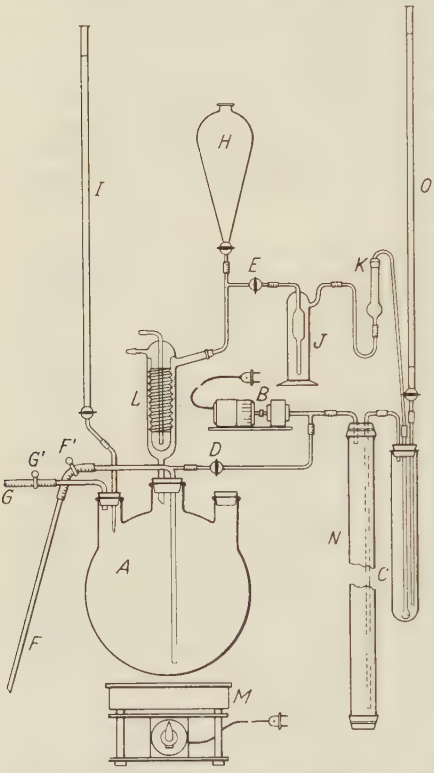


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung von Kohlendioxyd in Wasser nach Smith, Gilbert und Howie.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie u. Landwirtschaft bezügliche.

Wasseruntersuchung. *Die Bestimmung sehr geringer Mengen Kohlensäure* in *Wasser* (0—1,5 mg/Liter) beschreiben J. B. Smith, E. K. Gilbert und M. P. Howie[2]. Man treibt aus der angesäuerten, heißen Lösung die Kohlensäure mit einem zirkulierenden Luftstrom in Bariumhydroxydlösung und titriert wie üblich mit Salzsäure. Die Genauigkeit beträgt 0,045 mg CO_2/Liter. Die Methode ist aus der von F. E. Clarke[3] entwickelt worden, erlaubt jedoch die Bestimmung mit größerer Genauigkeit durchzuführen. *Ausführung.* Zunächst beschickt man die Apparatur (Abb. 1) zur Bestimmung des Blindwertes mit vollkommen kohlensäurefreiem destilliertem Wasser. Man kocht dazu 5 Liter, mit Schwefelsäure bis auf p_H 3 angesäuertes, destilliertes Wasser 15 min lang und bringt durch Anlegen eines Unterdruckes bei G und Schließen der Hähne D und E das Wasser durch F in den 3 Liter-Kolben A. Dieser Kolben muß aus Jenaer Glas bestehen. Nun läßt man durch den

[1] Analyt. Chemistry **26**, 471—473 (1954). Univ. Madison, Wis. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **26**, 667—670 (1954). The Permutit Co., New York 36.
[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **19**, 889 (1947).

mit Natronkalk gefüllter Trichter H Luft in die Apparatur, füllt die Absorptionsvorlage C mit 40 ml 0,03 n Bariumhydroxydlösung aus der 50 ml-Bürette O auf 0,05 ml genau und 0,2 ml Phenolphthaleinindicatorlösung, gibt zur Probe 25 ml 1,5 n Schwefelsäure aus der 50 ml-Bürette I, erhitzt die Probe mit der Heizplatte (2 Kw) M und öffnet die Hähne D und E. Mit Hilfe der Pumpe B wird nun die in der Apparatur enthaltene Luft durch die Vorlage C gepumpt. Der mit Kohlensäure beladene Luftstrom geht zunächst am Kühler L vorbei durch die leere Waschflasche J und das mit Calciumchlorid und Glaswolle gefüllte Rohr K und wird in der Vorlage C im Barytwasser absorbiert. Nun geht der von CO_2 befreite Luftstrom durch das Druckausgleichgefäß N (1,5 m lang, ~ 5 cm) zurück zur Probe in A. Nach 15 min langer Zirkulation titriert man in C mit 0,04 n Salzsäure. Durch Schließen der Hähne D und E und Saugen bei F kann man die Lösung wieder aus dem Gefäß A entfernen und nun die eigentliche Untersuchungslösung einführen, die genau so behandelt wird wie die Blindprobe. Der Kohlensäuregehalt der Probe berechnet sich aus folgenden Werten: mg CO_2 je Liter = $22N(B-S)/V$. N = Normalität der Salzsäure; B = Blindbestimmung, ml; S = Untersuchungstitration, ml; V = Volumen der Probe in Litern. K. Brodersen.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Ammoniak in Seewasser hat J. P. Riley[1] die von J. A. Russell[2] vorgeschlagene Methode etwas modifiziert. Um zu vermeiden, daß größere Mengen an Magnesiumhydroxyd ausfallen, wird das Ammoniak zuvor bei 40—50 mm Hg-Druck abdestilliert und in 1 ml 0,01 n Salzsäure aufgefangen. 50 ml Seewasser werden mit 10 ml Metaboratpuffer versetzt (2,55 g Natriummetaborat und 100 ml 0,1 n Natronlauge auf 500 ml mit ammoniakfreiem Wasser verdünnt) und 10 min auf 60° C erhitzt, währenddessen Luft durch die Flüssigkeit perlt. Aminosäuren, außer β-Alanin, und Harnstoff werden hierbei nicht zersetzt. Das Destillat wird auf 25 ml aufgefüllt. 15 ml hiervon werden in einem 25 ml-Meßkolben mit 4 ml Natriumphenolatreagens versetzt (5,4 g NaOH in 20 ml Wasser werden mit 12,5 g reinem Phenol in 60 ml Wasser gemischt und auf 100 ml aufgefüllt. Das Reagens wird im Eisschrank aufbewahrt und alle 2 Tage neu hergestellt). Dann fügt man 2 ml Hypochloritlösung hinzu (der Wirkungswert dieser Lösung soll 0,9 g Cl_2 in 100 ml entsprechen) und 1 ml 0,00024 m Mangansulfatlösung. Man füllt auf 25 ml auf, verschließt den Kolben und erhitzt ihn 45 min auf 70° C. 10 min nach dem Abkühlen mißt man die optische Dichte der blauen Lösung bei 625 mμ. Eine Blindbestimmung führt man in dem Destillat von 10 ml Metaboratpuffer aus. Man stellt eine Eichkurve mit Hilfe bekannter Mengen an Ammoniumsulfat auf. Bis zu 6 mg Ammoniak-Stickstoff im Liter können so bestimmt werden. Bei 1—50 μg Stickstoff beträgt die Abweichung vom theoretischen Wert 0,7%. Hydroxylamin stört die Bestimmung, während Hydrazin ohne Einfluß ist. Ebenso stören die Ionen, die für gewöhnlich in frischem Wasser sind, in den dort vorliegenden Konzentrationen die Bestimmung von Ammoniak nicht.

Barbara Grüttner.

K. Sugawara, M. Tanaka und H. Naitô[3] arbeiteten eine neue colorimetrische Methode aus, mit der wenige μg *Vanadin in Wasser* bestimmt werden können. Dabei wird zunächst das Vanadin zusammen mit $Fe(OH)_3$ ausgefällt, dann vom Eisen und anderen mitgefällten Elementen getrennt und schließlich als Oxinat in Amylalkohol *colorimetrisch* bestimmt. Al, Mn, Si und andere, in Wasser vorkommende Elemente stören nicht. — *Ausführung.* 5—20 Liter Wasser werden mit Salzsäure

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 575—589 (1953). Univ. Liverpool (England).
[2] J. biol. Chemistry **156**, 457 (1944).
[3] Bull. chem. Soc. Japan **26**, 417—420 (1953). Univ. Nagayo (Japan).

angesäuert und mit so viel $Fe(NO_3)_3$-Lösung versetzt, daß im Liter 10 mg Fe enthalten sind. Je Liter wird mit 1 ml einer 1 m NaOCl-Lösung versetzt, dann unter Erwärmen mit 2 n Ammoniak gegen Bromthymolblau neutralisiert und filtriert. Der Rückstand wird nach dem Veraschen mit 3 g Na_2CO_3 verrieben und 40—60 min geschmolzen. Man nimmt mit 2—5 Tropfen Wasserstoffperoxyd und 30—40 ml Wasser auf, filtriert durch ein Filter, welches vorher mit 20%iger Sodalösung gewaschen wurde, und wäscht den Niederschlag mit heißer 2%iger Na_2CO_3-Lösung aus. Das Filtrat wird gegen p-Nitrophenol mit Schwefelsäure neutralisiert und dann noch 2,5 ml 4 n Schwefelsäure hinzugegeben. Man versetzt mit 1 ml 5%iger Malonsäurelösung, wodurch das Aluminium nach Versuchen der Verf. maskiert wird, und schüttelt mit 0,5 ml 2%iger Oxinlösung, 4 ml 4 n Natriumacetatlösung und 3 ml Chloroform aus. Die Chloroformschicht läßt man in einen Platintiegel abfließen, extrahiert 2–3mal mit 2 ml Chloroform und 0,2 ml Oxinlösung, gibt zu den vereinigten Chloroformextrakten 1 g Na_2CO_3, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein, verglüht die organische Substanz und bringt den Tiegelinhalt schließlich zum Schmelzen. Der Schmelzkuchen wird mit Wasser ausgezogen, filtriert und die Lösung gegen p-Nitrophenol neutralisiert. Man gibt dann 1 ml 4 n Schwefelsäure hinzu, kocht auf, verdünnt auf 70—100 ml und versetzt mit 0,5 ml Oxinlösung und 6 ml 2 n Ammoniak. Durch Ausschütteln mit 10 ml Benzol wird Ferrioxinat entfernt. Die wäßrige Lösung vermischt man mit 4 ml 4 n Natriumacetatlösung und 4,5 ml 4 n Schwefelsäure (p_H etwa 4) und extrahiert so oft mit 0,2 ml Oxinlösung und reinstem Amylalkohol, bis der Auszug farblos ist. Den Extrakt bringt man in einen 10 ml-Meßzylinder, füllt mit Amylalkohol zur Marke auf und bestimmt die Extinktion bei $\lambda = 475$ mμ. Das Beersche Gesetz ist von 0—10 mg V erfüllt. — Die Methode ist auch für die Analyse von Silicaten anwendbar. G. Denk.

Bei der Bestimmung des Sulfidschwefels in Wässern (Abwässern, Abwässern von Ölfeldern, Brunnenwässern) ist eine Vorbehandlung notwendig, um den Sulfidschwefel anzureichern und störende Stoffe abzutrennen. R. Pomeroy[1] weist auf die Anreicherung durch Entwicklung als H_2S und Auffangen in Zinkacetat- oder ammoniakalischer $CdCl_2$-Lösung hin. Man kann so eine weitgehende Anreicherung erzielen, doch besteht die Möglichkeit, daß sich der Sulfidschwefel beim Ansäuern mit anderen Lösungspartnern umsetzt. Außerdem ist die quantitative Erfassung sehr kleiner Sulfidkonzentrationen auf diese Art schwierig. Deshalb wird vorzugsweise die Vorbehandlung mit Zinkhydroxyd oder -carbonat empfohlen. Die Probe wird mit der hinreichenden Menge 2 n Zinkacetatlösung und der dieser äquivalenten Menge n NaOH- oder Na_2CO_3-Lösung versetzt. Der Niederschlag wird über Asbest filtriert. Man überträgt ihn dann in ein Titriergefäß, versetzt mit Säure und einem Überschuß an Jodlösung und titriert mit Thiosulfatlösung zurück. Zur colorimetrischen Bestimmung läßt man den Zinkniederschlag absitzen, dekantiert die überstehende Flüssigkeit und stellt das ursprüngliche Volumen durch Zugabe von Wasser wieder her oder bringt auf ein kleineres definiertes Volumen und verwendet aliquote Teile der gut durchgerührten Flüssigkeit zur Bestimmung. Sind störende Stoffe zugegen, so wird die Dekantation wiederholt. Das Verfahren gibt genaue Werte. Zinksulfid ist verhältnismäßig beständig gegen Luftoxydation, daher kann die Bestimmung ohne Luftausschluß ausgeführt werden. Die über dem Zinksulfidniederschlag stehende klare Lösung kann zur Bestimmung löslicher Bestandteile der Wasserprobe, z. B. von Chlor-Ion, Thiosulfat usw. verwendet werden. Mit Cadmiumsalz als Sammler ergeben sich stets zu niedrige Resultate, da Cadmiumsulfid luftempfindlich ist.

[1] Analyt. Chemistry **26**, 571—572 (1954). Pomeroy & Assoc., Pasadena, Calif. (USA).

Für die Bestimmung von freiem Chlor in Wasser empfehlen R. Belcher, A. J. Nutten und W. J. Stephen[1] *3,3'-Dimethylnaphthidin*[2] als Reagens an Stelle der bisher verwendeten Reagenzien Benzidin und o-Tolidin. 3,3'-Dimethylnaphthidin reagiert mit Chlor empfindlicher als Benzidin, Tolidin oder andere Benzidinderivate. Die mit 3,3'-Dimethylnaphthidin entstehende rosarote Farbe ist sehr beständig und leicht zu messen. Das Beersche Gesetz ist erfüllt. 0,05 μg Chlor je ml sind mit einem einfachen Colorimeter genau zu bestimmen. Mit einem empfindlicheren Absorptiometer kann die Bestimmungsgrenze bis unter 0,01 μg ml Cl_2 herabgesetzt werden. Acetatpuffer verzögert die Farbentwicklung. Mineralsäuren stören schon in 0,01 n-Konzentration, ebenso stören Oxydationsmittel. - *Ausführung* (für Chlorgehalte von 0,05—1,0 μg ml). Man versetzt 100 ml Probe mit 1 ml 0,1%iger Lösung von 3,3'-Dimethylnaphthidin in Eisessig, mischt und mißt die Farbe nach 5 min mit Grünfilter (z. B. Ilford 404, Grün). Die Eichkurve wird mit Chlorwasser von bekanntem (jodometrisch bestimmtem) Gehalt aufgestellt. H. Kurtenacker.

Über die Anwendung von Ionenaustauschverfahren in der Wasseranalyse gibt C. Calmon[3] eine Übersicht hinsichtlich der Eigenschaften und allgemeinen Arbeitstechnik der Austauscher sowie verschiedener Anwendungen auf die Bestimmung der Bestandteile des Wassers[4].

Die Natriumbestimmung in Wässern mit Ionenaustauschern wird nach R. Navone[5] in drei Schritten durchgeführt: 1. Ionenaustausch mit nachfolgender Titration mit Standardlauge, 2. Bestimmung der Alkalinität und 3. Bestimmung der Härte. - *Vorschrift.* In einen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben werden 20—50 ml Wasser einpipettiert und auf etwa 100 ml verdünnt. Nach dem Zusatz von 2,0 g Kationenaustauscher (Amberlite IR 120-H) wird 15 min lang magnetisch gerührt. Dann wird der Austauscher über Glaswolle abfiltriert und zweimal mit je 15 ml destilliertem Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser werden mit 0,02 n Natronlauge unter Verwendung eines p_H-Meßgerätes auf p_H 4,5 titriert. Die Alkalinität des Rohwassers in mval l wird durch potentiometrische Titration mit 0,02 n Schwefelsäure auf $p_H = 4{,}5$ bestimmt. — Die Härte des Wassers in mval/l wird aus einem anderen aliquoten Teil mit Hilfe von Komplexon III ermittelt. Die Menge der gesamten anwesenden Kationen in mval/l werden nach der Gleichung $D = A \times 0{,}02 \times 1{,}0/B + C$ berechnet (A = ml 0,02 n Natronlauge, B = ml angewendetes Wasser, C = Alkalinität). Für Wässer, die kleine Mengen Ammonium und Kalium enthalten wird der Natriumgehalt nach der Gleichung 23 $(D - H)$ = mg/l Na berechnet (H = Härte). Eine Schätzung des Prozentgehaltes an Natrium im Wasser liefert die Gleichung 100 $(D - H)/D$ = % Na. Die Übereinstimmung des Austauschverfahrens mit der chemischen Analyse bzw. der flammenphotometrischen Bestimmung ist befriedigend. Zur Kontrolle der Richtigkeit einer chemischen Analyse aller Bestandteile eines Wassers ist das beschriebene Verfahren sehr gut brauchbar.

R. Klement.

[1] Analyt. Chemistry **26**, 772—773 (1954). Univ. Birmingham (England).

[2] Vgl. R. Belcher u. Mitarb., vgl. diese Z. **135**, 209 (1952); **137**, 276, 277 (1952/53); **144**, 127 (1955).

[3] J. Amer. Water Works Assoc. **46**, 470—478 (1954). Permutit Comp., Birmingham, N. J. (USA).

[4] Siehe dazu: Calmon, C.: Analyt. Chemistry **24**, 1456 (1952); vgl. diese Z. **140**, 53 (1953). — McCoy, J. W.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 259 (1952); vgl. diese Z. **138**, 430 (1953). — Hunt, W. G., jr.: J. Amer. Water Works Assoc. **45**, 535 (1953); vgl. diese Z. **143**, 216 (1954). — Möhlau, E.: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **92**, 281 1953); vgl. diese Z. **141**, 282 (1954).

[5] J. Amer. Water Works Assoc. **46**, 479—480 (1954). Dptm. Public Health, Los Angeles, Calif. (USA).

V. W. Meloche und R. Shapiro[1] bestimmen *Calcium und Magnesium in Seewasser spektrographisch* mit Hilfe von rotierenden Silberelektroden[2], die durch Schmelzen von 99,95%igem Silber im Graphittiegel erhalten wurden. Die eine Elektrode ist stabförmig, die andere unten zu einer Scheibe verbreitert. Diese rotiert und taucht etwa 4 mm in die Flüssigkeit ein. Nach dem Vorfunken von 24 sec wird 24 sec belichtet. Als Standard zum Vergleich der Linienstärke werden jeder Probe 45 p. p. m. Mangan zugesetzt. Zur Reinigung werden die Elektroden mit konz. Salzsäure behandelt, dann mit dest. und bidest. Wasser abgespült und im Luftstrom getrocknet. Das rasch durchzuführende Verfahren wurde für Mengen von 0,00001—0,0030% angewandt. Die Abweichungen betrugen bei Calcium 4—10%, bei Magnesium 2—10%. G. Denk.

Für die colorimetrische Bestimmung des Nitritgehaltes in Wasser geht R. Sijderius[3] nach der Methode von M. B. Shinn[4] vor, der im Reagens von Griess-Romijn Sulfanilsäure durch Sulfanilamid und α-Naphthylamin durch N-(1-Naphthyl)-äthylendiamindihydrochlorid ersetzt. Dadurch wird eine wesentliche Verbesserung erzielt, da sich die Diazotierung und Kupplung sehr schnell und vollständig vollziehen, die p_H-Toleranz verhältnismäßig groß ist und ein sehr stabiler Farbstoff entsteht. Außerdem besteht keine Abhängigkeit der Farbtiefe von der Menge des Reagenses. Von den Ionen, die im Leitungswasser vorkommen können, stört lediglich Eisen in einer Menge von 1 mg/l. — *Arbeitsvorschrift.* 100 ml des zu untersuchenden Wassers werden in einem Meßkolben von 100 110 ml nach Ansäuern durch 2 ml etwa 20%iger Salzsäure (1 : 1) mit 5 ml 0,2%iger Sulfanilamidlösung versetzt. Nach 3 min fügt man 1 ml 0,5%ige Ammoniumsulfaminatlösung und nach weiteren 3 min 1 ml einer 0,1%igen N-(1-Naphthyl)-äthylendiamindihydrochloridlösung hinzu. Man füllt auf 110 ml auf und mißt nach 15 min die Extinktion in einer 4 cm-Küvette bei 550 mμ. Bei gefärbtem oder trübem Wasser muß die obligate Blindprobe aus dem gleichen Wasser mitlaufen, indem zur Zerstörung des Nitrits die Sulfaminatlösung vor der Sulfanilamidlösung zugegeben wird. L. Acker.

Für die Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in Kesselspeisewasser empfiehlt J. Banks[5] eine Modifikation des Winklerschen Verfahrens, indem er das freigemachte Jod nicht titriert, sondern auf Grund der Reaktion mit dem Redoxindicator 3,3′-Dimethylnaphthidin[6] colorimetrisch bestimmt. Das Verfahren gestattet die Bestimmung von Sauerstoffgehalten bis herab zu 0,005 ml/l. Die photometrischen Werte von untersuchten Wasserproben mit Gehalten von 0,01—0,08 ml O_2 l zeigten mit den Werten, die nach der Dead-stop-Methode von G. Knowless und G. F. Lowden[7] gefunden wurden, sehr gute Übereinstimmung. Die größte Abweichung betrug 0,002 ml O_2/l. Andere oxydierende Substanzen müssen durch einen Blindversuch ermittelt werden. Wenn reduzierende Stoffe anwesend sind.

---

[1] Analyt. Chemistry **26**, 347—350 (1954). Univ. Madison, Wis. (USA).

[2] Über die Anwendung rotierender Elektroden vgl. u. a. Pagliassotti, J. P., u. F. W. Porsche, vgl. diese Z. **136**, 351 (1952); **137**, 361 (1952); C. M. Gambrill u. Mitarb., vgl. diese Z. **137**, 361 (1952).

[3] Chem. Weekbl. **50**, 56—58 (1954). [Holländisch.] Drinkwaterleiding der Gemeente, Rotterdam.

[4] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 33 (1941); vgl. diese Z. **138**, 133 (1953).

[5] Analyst (London) **79**, 170—173 (1954). Brit. Electricity Authority, Sheffield.

[6] Vgl. auch Belcher, R., A. J. Nutten und W. J. Stephen, J. chem. Soc. **1951**, 1520, 3444; Analyst (London) **76**, 378, 430 (1951); vgl. diese Z. **136**, 49, 379 (1952); **137**, 276, 277 (1952/53); **144**, 127 (1955).

[7] Analyst (London) **78**, 159 (1953); vgl. diese Z. **144**, 34 (1955).

verwendet man die WINKLER-Methode. – *Ausführung*: Man entnimmt eine Wasserprobe in eine 500 ml-WINKLER-Flasche, fügt hintereinander unter jeweiligem Umschütteln 2 ml Mangan(II)-chloridlösung (400 g $MnCl_2 \cdot 4H_2O$/l), 2 ml alkalische Jodlösung (860 ml 70%ige Kalilauge + 140 ml einer wäßrigen KJ-Lösung, die 100 g in 100 ml enthält) und 2—4 ml verdünnte Schwefelsäure (1 : 1) zu, läßt den Niederschlag etwas absitzen und kühlt auf 20° C ab. Man pipettiert von der überstehenden klaren Flüssigkeit 20 ml in ein Kölbchen und versetzt mit 2 ml Natriumacetatlösung (9,5 g Na_2CO_3 — 11 ml Eisessig in 100 ml, CO_2 ausgekocht) und 0,5 ml 3,3′-Dimethylnaphthidin-Reagenslösung (0,025 g in 100 ml Eisessig, die Lösung setze man 1—2 Tage im Tageslicht beiseite, ehe sie benutzt wird). Nach dem Auffüllen und Durchmischen bestimmt man die Absorption bei Grünfilter gegen 20 ml Wasser, versetzt mit 2 ml Natriumacetat und 0,5 ml der Reagenslösung. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve, die man mit steigenden Mengen 0,001 n Jodlösung aufstellt. Die Färbungen sind etwa 20 min konstant. H. POHL.

H. BARNES[1] hat zur *Sauerstoffbestimmung in Wasser, speziell in Seewasser*, eine Doppelpipette entwickelt (Abb. im Original), die es gestattet, die entnommene Probe Wasser sofort und zur gleichen Zeit mit gemessenen Lösungsmengen von Mangansulfat und Kaliumjodid + Kaliumhydroxyd zu versetzen. Auf diese Weise werden Änderungen des Sauerstoffgehaltes, die nach längerem Stehen durch biologische Prozesse oder Temperaturänderungen eintreten, vermieden. Die Doppelpipette besteht aus zwei in einem Rahmen nebeneinander angebrachten Injektionsspritzen, deren Stempel gleichzeitig mit Hilfe einer Schraube betätigt werden. Die Pipetten sind mit je einem Zweiwegehahn versehen, dessen eine Bohrung die Verbindung mit den capillar ausgezogenen Spitzen herstellt, die andere Bohrung verbindet mit je einem Vorratsgefäß. Die Schraube für die Betätigung der Stempel trägt eine Markierung. Durch 3maliges Drehen z. B. fließt je etwa 1 ml Flüssigkeit aus. Die ausfließenden Mengen werden vor Gebrauch durch Eichung genau ermittelt. Die mit Hilfe dieses Gefäßes ermittelten Sauerstoffwerte sind genauer als die nach der Standardtechnik erhaltenen. BARBARA GRÜTTNER.

T. C. J. OVENSTON und J. H. E. WATSON[2] berichten über eine Weiterentwicklung des von S. BAIRSTOW, J. FRANCIS und G. H. WYATT[3] beschriebenen Verfahrens zur *Bestimmung kleiner Mengen gelösten Sauerstoffs in Wässern* besonders in Speisewässern für Hochdruckkesselanlagen. Der Sauerstoff wird in der üblichen Weise in alkalischer Lösung mit Mangan(II)-hydroxyd umgesetzt. Das entstehende Mangan(III)-oxydhydrat macht in saurer Lösung aus Kaliumjodid Jod frei. Dieses wird nun, abweichend von der von BAIRSTOW u. Mitarb. angegebenen Vorschrift, mit überschüssigem Jodid zum Trijodidkomplex gebunden, welcher im Maximum seiner Lichtabsorption bei 353 mμ photometriert werden kann. Der Einfluß anderer oxydierender Substanzen wird kompensiert, indem man eine zweite gleich große Probenmenge in saurer Lösung mit Kaliumjodid umsetzt und sie bei der photometrischen Messung als Vergleichslösung benutzt. Die Wirkung kleiner Mengen reduzierender Substanzen wird in gleicher Weise eliminiert. Bei Anwesenheit größerer Mengen von Reduktionsmitteln müssen beide Proben mit bekannten Jodmengen versetzt werden. Alle Reagenslösungen werden im Stickstoffstrom von gelöstem Sauerstoff befreit. Die gemessenen Extinktionen erfüllen das LAMBERT-BEERsche Gesetz. Die Verf. geben für die Methode eine untere Grenzkonzentration von

[1] Analyst (London) **78**, 501 – 503 (1953). Marine Station, Millport (Schottland).

[2] Analyst (London) **79**, 383 – 387 (1954). Admiralty Mater. Lab., Holton Heath Poole, Dorset (England).

[3] Analyst (London) **72**, 340 (1947).

etwa 0,001 ml O_2/l = 1,4 μg O_2/l an. Die Fehler der Bestimmung liegen zwischen $\pm$ 0,0002 und $\pm$ 0,0007 ml O_2/l = $\pm$ 0,28 bis $\pm$ 1 μg O_2/l. Die Probenahme und -vorbereitung wird ausführlich beschrieben. H. Specker.

Für die photometrische Mikrobestimmung von Chloriden in Wässern und Böden halten F. de A. Bosch-Ariño und J. de la Rubia-Pacheco[1] folgende zwei Bestimmungsmethoden indirekter Art für empfehlenswert, wobei sie betonen, daß diese Methoden auch für *Chloridbestimmung in Blut, Lebensmitteln, Harn* usw. anwendbar sein werden. Bei beiden Methoden ist das Beersche Gesetz erfüllt. — 1. Verfahren von J. Sendroy[2]: 1 ml der zu untersuchenden Lösung mit einem Chloridgehalt von 6,7 μg bis 2,2 mg/ml wird neutralisiert, mit 6—10 mg pulverisiertem $AgJO_3$ versetzt, zentrifugiert, filtriert, das Filtrat auf 50 ml aufgefüllt. In 1 ml des Filtrates wird das gelöste Jodat nach Zusatz von KJ und Stärke colorimetrisch erfaßt. Die mittlere Fehlergrenze liegt bei 5%. Die Methode wird durch Jodid-, Bromid- und Rhodanid-Ionen gestört. — 2. Verfahren von M. L. Isaacs[3], sowie Blasco und de la Rubis[4]: 1 ml der zu untersuchenden Probe, die neutral ist und 0,67—20 mg Chlorid/ml enthält, wird mit 0,1 n Schwefelsäure leicht angesäuert, mit 0,1 g Silberchromat in Pulverform versetzt, zentrifugiert, filtriert und das aufgefangene Filtrat nach Zusatz von 0,1 g Natriummetabisulfit unter Anwendung eines roten Filters colorimetriert. Die Fehlergrenze beträgt 1,8%. Mengen bis zu 0,9 mg Jodid, 0,5 mg Bromid und 0,35 mg Rhodanid stören die Bestimmung nicht. Irmgard Schweitzer.

H. Spitzy, H. Skrube und F. S. Sadek[5] schlagen für *die Bestimmung kleinster Mengen von elementarem Jod neben Jodid in natürlichen Jodquellwässern* eine Anreicherung des Jods durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff vor. Das Jod wird dann mit Kalilauge in ionisiertes Jod übergeführt und nach Winkler titriert. — *Analysenvorschrift.* 500 ml des zu untersuchenden Wassers werden 4mal mit je 20 ml Tetrachlorkohlenstoff je 1 min kräftig geschüttelt, dann trennt man sorgfältig die Schichten und wäscht in einem anderen Schütteltrichter die vereinigte Tetrachlorkohlenstoffschichten mit 20 ml dest. Wasser. Der Tetrachlorkohlenstoffextrakt wird mit 20 ml 0,005 n Kalilauge geschüttelt, abgelassen und der Schütteltrichter mit bidestill. Wasser nachgewaschen, bis die wäßrige Lösung 40 ml beträgt. Man engt auf 12 ml ein, neutralisiert mit 2%iger Schwefelsäure gegen Methylorange, setzt 1 ml frisch bereitetes Bromwasser zu, kocht genau 4 min, läßt rasch erkalten und titriert nach Zusatz von festem Kaliumjodid mit 0,005 n Thiosulfatlösung aus einer in $^1/_{100}$ ml unterteilten Bürette. Als Indicator dient Stärkelösung nach H. Ballczo und G. Mondl[6]. Die ursprünglich vorhandene Menge an elementarem Jod wurde hier auf das 6fache potenziert. Man kann auf die 36fache Menge potenzieren, indem man die Lösung nach dem Zusatz des festen Kaliumjodids erneut 3mal mit je 20 ml Tetrachlorkohlenstoff extrahiert und wie beschrieben weiterbehandelt. Eine Potenzierung auf die 216fache Menge ist durch Wiederholung dieser Operationen möglich. Nach dieser Methode können noch 4 μg Jod/l neben der 10000fachen

[1] An. Real Soc. españ. Física Quím. Ser. B, **47**, 419—428 (1951). Facultad de Ciencias de Valencia und Instituto Nacional de Colonizaciòn.

[2] J. biol. Chemistry **120**, 419 (1937); **127**, 483 (1939).

[3] J. biol. Chemistry **53**, 17 (1922).

[4] Inform. Quím. analít. **3**, 113 (1949).

[5] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 375—385. Paracelsus-Inst., Bad Hall (Oberösterreich).

[6] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 997 (1951); vgl. diese Z. **134**, 393 (1951/52).

Menge Jodid quantitativ erfaßt werden. Bei der Bestimmung von 5—20 μg J_2 neben wechselnden Mengen Jodid betragen die Fehler + 0,1 bis − 0,4 μg. Es wird besonders darauf hingewiesen, daß die benutzten Gefäße sehr sorgfältig gereinigt werden müssen; zur Vermeidung von Jodverlusten durch Adsorption spült man erst mit verdünnter wäßriger Jodlösung, dann mit Jodidlösung und schließlich mit Wasser nach. BARBARA GRÜTTNER.

Eine Mikromethode zur Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs im Meerwasser für 1—200 μg C auf 1 μg genau in 5—10 ml Probe beschreibt H. KAY[1]. Das Prinzip der Methode ist dem von RABEN[2] ähnlich. Die mit Schwefelsäure angesäuerte, durch Erhitzen im Vakuum von anorganischem Kohlenstoff befreite Probe wird mit silberhaltiger Chromschwefelsäure im Sauerstoffstrom oxydiert. Dabei werden die Chloride gefällt, die Oxydationsprodukte durch Kaliumjodidlösung vom Chlor und anschließend mit Antimon von etwa mitgerissenem Jod befreit, schließlich am Platinkontakt vollständig zu CO_2 oxydiert und in 0,05 n Bariumhydroxydlösung absorbiert. Durch Titration mit 0,025 n Salzsäure wird die Kohlensäure bestimmt. Die Apparatur gestattet die Ausführung der Bestimmung ohne Zutritt kohlensäurehaltiger Luft; eine genaue Beschreibung des Apparates befindet sich im Original. *Ausführung.* Man versetzt 50 ml Seewasser mit 1 ml Schwefelsäure (D 1,84) und erhitzt 2 min am Wasserstrahlvakuum. Zu je 1 ml des zu untersuchenden Wassers setzt man in der geschlossenen Apparatur aus einer angesetzten Bürette 1 ml „Oxydationssaure" [400 ml Schwefelsäure (D 1,84), 48 g Silberdichromat und 16 g Kaliumdichromat auf 500 ml aufgefüllt und 8 Std unter Einleiten von Sauerstoff auf 125° C erhitzt]. Die entstehenden gasförmigen Oxydationsprodukte werden durch einen Sauerstoffstrom von 2 ml/min (nach 40 min von 2,5 ml/min) durch eine 40%ige Kaliumjodidlösung in 10%iger Schwefelsäure geleitet, anschließend über metallisches Antimon und schließlich in einem Supremaxrohr am Platindrahtnetzkontakt und etwas Silberwolle in der üblichen Weise zu CO_2 verbrannt. Anschließend wird in 0,05 n Bariumhydroxydlösung absorbiert und laufend mit 0,025 n Salzsäure unter Verwendung eines Thymolblau (1 Teil) -Phenolphthalein (3 Teile) -Mischindicators (0,1%ige Lösungen in 50%igem Alkohol) titriert. Nach 140 min ist die Analyse beendet. Der Indicator zeigt bei p_H 9 die Farbänderung von rotviolett (alkalisch) nach hellgelb (sauer). K. BRODERSEN.

L. J. SCHMAUCH und H. M. GRUBB[3] bestimmen *den Phenolgehalt von Abwässern durch Absorptionsmessungen im Ultraviolett.* Zur Entfernung von Ölen werden die Wasserproben bei p_H 12 mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert und anschließend die Phenole, nach Einstellung der wäßrigen Phase auf p_H 5, mit Tributylphosphat ausgeschüttelt. Das photometrische Bestimmungsverfahren beruht auf der p_H-Abhängigkeit der Lage des Phenolabsorptionsspektrums im Ultraviolett. Der Tributylphosphatextrakt der Phenole wird geteilt, ein Teil der Lösung auf p_H 12 eingestellt und gegen den anderen Teil (p_H 5) bei 301 mμ photometriert. Aus der Differenz der gemessenen Extinktionswerte wird der Phenolgehalt des Wassers errechnet. Bei einem Zeitaufwand von etwa 1,5 Std je Bestimmung gelingt es, noch 0,1 p.p.m. Phenol mit ausreichender Genauigkeit zu messen. Versuche mit synthetischen Mischungen ergeben, daß mehr als 80% der zugesetzten Mengen von Phenol und substituierten Phenolen wiedergefunden werden. Die Verluste sind auf eine geringe Löslichkeit der Phenole in Tetrachlorkohlenstoff und auf die mit Tributylphosphat

[1] Kiel. Meeresforsch. **10**, 26—36 (1954); Chemie-Ing.-Techn. **26**, 156 (1954). Inst. Meereskunde, Univ. Kiel.

[2] RABEN, E., Meeresuntersuch. **1910**, 11.

[3] Analyt. Chemistry **26**, 308—311 (1954). Standard Oil Co., Whiting, Ind. (USA).

nicht vollständig mögliche Extraktion zurückzuführen. Naphthole und Dioxybenzole erhöhen die für Phenol gefundenen Werte beträchtlich, ein geringerer Störeinfluß wird von Thiophenol ausgeübt. Pyridin, Chinolin und p-Toluidin sowie Carbonsäuren und Phenolsulfonsäuren stören die Bestimmung nicht. H. Zettler.

Mit dem Nachweis und der Bestimmung von Spuren von mehrkernigen Kohlenwasserstoffen in industriellen Abwässern befassen sich Ph. Wedgwood und R. L. Cooper[1]. Es handelt sich dabei um eine Anwendung der von den Verf. früher[2] ausgearbeiteten Methode, nach welcher die höhermolekularen Kohlenwasserstoffe chromatographisch angereichert und voneinander getrennt und schließlich *spektrophotometrisch identifiziert* und quantitativ bestimmt werden. Zur Untersuchung des *Bodensatzes von Kläranlagen* („Humus") läßt man anhaftendes Wasser soweit wie möglich abtropfen und trocknet den Rückstand bei 60° C, wobei man ihn, um lästiges Stauben zu vermeiden, schon vor dem völligen Trockenwerden pulvert. Das getrocknete Material extrahiert man im Soxhlet mit Aceton, verdampft das Lösungsmittel, nimmt den Rückstand in siedendem Cyclohexan auf, verdampft auch dieses, um alles Aceton zu entfernen, nimmt in frischem Cyclohexan auf und filtriert die braungefärbte Lösung. Will man auch Abwasser untersuchen, so filtriert man es und extrahiert 1 Liter oder mehr davon mit Chloroform, filtriert den Extrakt durch ein chloroformfeuchtes Filter, um Wassertropfen zu entfernen, dampft das Lösungsmittel ab und nimmt den Rückstand wie beim „Humus" in Cyclohexan auf. Die Cyclohexanlösungen gibt man auf Aluminiumoxydsäulen von 1 cm Weite und 1—1,5 cm Höhe, entwickelt und eluiert fraktioniert mit Cyclohexan, welchem man sofern man 5- und 6-Ringe besonders scharf voneinander trennen will, etwas Benzol hinzufügt. Je nach den vorhandenen Verbindungen sind die Zonen der Aluminiumoxydsäule verschieden gefärbt. Man prüft die einzelnen Fraktionen spektrophotometrisch, beginnend bei 260 mμ. Die Absorption verlagert sich mit steigender Fraktionsnummer nach höheren Wellenlängen. Die Absorptionsspektren vergleicht man nach Charakteristik und Intensität mit denen bekannter, reiner Verbindungen. — Im *„Humus" aus Kokereiabwasserkläranlagen* findet man außer den bekannten Teerkohlenwasserstoffen auch Carotinoide und Chlorophyllderivate. F. Neumann.

Metalle und Metallegierungen. *Bestimmung von Natriummonoxyd in Natrium.* Das Verfahren von L. P. Pepkowitz und W. C. Judd[3] verbessern L. P. Pepkowitz, W. C. Judd und R. J. Downer[4] dadurch, daß sie erstens das indifferente Gas (N_2 oder Ar) durch mit flüssiger KNa-Legierung beschickte Waschgefäße streichen lassen und so von den letzten Sauerstoffspuren befreien, zweitens die Extraktion mit Quecksilber in der Wärme statt wie bisher unter Kühlung durchführen. Das Verfahren wurde außer auf Natrium auch auf Natrium-Kaliumlegierung angewendet. Die Ergebnisse sind nun im Mittel auf 0,0017% Sauerstoff reproduzierbar.
H. Kurtenacker.

Die Bestimmung von Sauerstoff in Natrium läßt sich nach J. C. White, W. J. Ross und R. Rowan jr.[5] durch Reaktion der Probe mit einer Lösung von n-Butylbromid in Hexan (wobei nur Natrium reagiert) und anschließende Zersetzung des

[1] Analyst (London) **79**, 163—169 (1954). Eastern Gas Board, Watford, und John Cass College, London (England).

[2] Wedgwood, Ph., and R. L. Cooper, Analyst (London) **78**, 170 (1953); vgl. diese Z. **141**, 293 (1954).

[3] Analyt. Chemistry **22**, 1283 (1950); vgl. diese Z. **138**, 158 (1953).

[4] Analyt. Chemistry **26**, 246 (1954). General Electric Co., Schenectady, N. Y.

[5] Analyt. Chemistry **26**, 210—213 (1954). Nation. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

Na_2O mit Wasser und Titration durchführen. 0,02—0,1% O_2 sind auf —5% genau bestimmbar. Etwa vorhandenes Natriumcarbonat und Natriumhydroxyd werden als Sauerstoff acidimetrisch mitbestimmt, weil auch diese wie Na_2O nicht mit n-Butylbromid in Hexan reagieren. — *Ausführung.* Man reinigt das n-Butylbromid mit konz. Schwefelsäure, neutralisiert mit Natriumhydrogencarbonat, trocknet mit Calciumchlorid und destilliert in Argonatmosphäre unter Kontakt mit aktiviertem Aluminiumoxyd in dunkle Gefäße. Das Hexan wird mit Natriumdraht getrocknet, abdestilliert und über Natrium aufbewahrt. — Die zu untersuchende Substanz (1—2 g) befindet sich genau eingewogen in einem zugeschmolzenen Glasgefäß. Man bringt dieses in ein 4mal 20 cm-Reagensrohr mit verstärktem Boden, in dem sich 100 ml einer 50 Vol%igen n-Butylbromidlösung in n-Hexan befinden, zerstößt mit einem Glasstab von 1 cm Durchmesser das Probengefäß und stellt alles in ein Sandbad von 60—70° C. Nach und nach legt man mit dem Glasstab mehr Natrium frei. Nach 2 Std ist die Hauptreaktion beendet, trotzdem läßt man besonders bei Probemengen von 2 g am besten in inerter Gasatmosphäre noch über Nacht stehen. Nach dem Abkühlen pulvert man den Rückstand unter der Flüssigkeit, fügt dann 100—200 ml kohlensäurefreies Wasser zu (wobei 2 Phasen gebildet werden), trennt die wäßrige Phase (Lösung von NaBr und NaOH) von der organischen Phase (Reagensüberschuß und Oktan) und titriert die wäßrige Phase mit 0,001 n Salpetersäure potentiometrisch mit Glaselektrode auf p_H 7. Zur Natriumbestimmung kann man die neutralisierte Lösung auf 500 ml verdünnen und 25 ml dieser Lösung mit 0,5 n Silbernitratlösung und Eosin als Indicator titrieren. K. Brodersen.

Die Bestimmung kleiner Mengen Kalium, Calcium und Magnesium in Natrium und seinen Verbindungen gelingt nach L. Silverman und K. Trego[1], nachdem der Hauptteil des Natriums als NaCl mit Salzsäuregas ausgefällt wurde. Das so gefällte NaCl reißt kein Kalium, Calcium oder Magnesium mit. Die Methode eignet sich für Mengen bis höchstens 5 mg K. Ca und Mg können auch ohne vorherige Abtrennung des Hauptteils an NaCl bestimmt werden. — *Ausführung.* Die Probe wird zunächst in NaCl übergeführt, das in gesättigter Lösung vorliegen soll. NaCl wird direkt eingewogen; NaOH wird mit Salzsäure gerade angesäuert und dann bis zur Sättigung der Lösung eingedampft. Natriummetall wird mit absolutem Methyl- oder Äthylalkohol gelöst, man versetzt die Lösung mit Wasser ($^1/_3$ des Volumens) und dann mit konz. Salzsäure bis zur eben sauren Reaktion. Nach dem Eindampfen und Trocknen wägt man den Rückstand als NaCl und kann daraus die vorgelegte Menge Natrium berechnen. Man löst in der eben notwendigen Menge Wasser und setzt die Lösung in ein Eisbad. Dann leitet man trockenes HCl-Gas zunächst langsam ein, bis das Gewicht der Lösung um 47—51% zugenommen hat. Man filtriert durch einen Glasfiltertiegel, wäscht mit 20 ml eiskalter, an HCl-Gas gesättigter Salzsäure, dampft das Filtrat ein und trocknet den Rückstand. Kalium wird dann nach H. H. Willard und G. F. Smith[2] als Perchlorat abgeschieden. Sollen Ca und Mg auch bestimmt werden, so nimmt man den Rückstand nach der Abtrennung des Natriumchlorids mit 50 ml Wasser auf, fällt Mg und Ca als Oxinate gemeinsam aus und bestimmt im Filtrat Kalium. Der Niederschlag der Oxinate wird mit Salpeter- und Perchlorsäure zersetzt, das Oxin zerstört, Ca als Oxalat gefällt und Magnesium dann mit Oxin bestimmt. Die Methode wird hauptsächlich auf die Bestimmung von geringen Veränderungen des Kaliumgehaltes in Natriummetall, das vorbehandelt oder nicht behandelt wurde, angewendet. Barbara Grüttner.

[1] Analyst (London) **78**, 717—721 (1953). Atomic Energy Research Dep., North American Aviation Inc. Downey, California (USA).

[2] J. Amer. chem. Soc. **44**, 2819 (1922); **45**, 286 (1923); vgl. diese Z. **64**, 232 (1924).

Eine photometrische Schnellbestimmungsmethode für Tellur in Kupfer-Tellurlegierungen zur Überwachung des Schmelzbetriebes wird von W. Nielsch und G. Böltz[1] beschrieben. Die Methode beruht auf der Bildung eines löslichen, gelben Tellurthioharnstoffkomplexes, welcher bei 365—370 mμ ein Absorptionsmaximum hat. Die Legierung wird in einem Gemisch aus Salpeter-, Schwefel- und Phosphorsäure, die Spuren von Eisen maskiert, gelöst. Zur Erreichung konstanter Extinktionswerte müssen in 100 ml Gesamtlösung mindestens 30 ml 5%ige Thioharnstofflösung enthalten sein; ein Überschuß stört nicht. Das Beersche Gesetz gilt für Konzentrationen von 1,5—24,0 μg Te/ml. Das Verfah en kann durch Bi^{3+}, Sb^{3+}, Pd^{2+}, Hg^{+}, Hg^{2+}, SeO_3^{2-}, SeO_4^{2-}, Os^{8+}, Rh^{3+} und Pt^{4} gestört werden. Zur photometrischen Messung diente ein Elko II (Firma Zeiss, Oberkochen) unter Benutzung eines Quecksilberbrenners, des Filters S 38 E und eines UV-Kondensors II. — *Ausführung.* 1,0000 - 0,0005 g der Legierungsspäne werden unter Erwärmen in 25 ml eines Gemischs von 1200 ml Salpetersäure (1 : 1), 300 ml Schwefelsäure (1 : 1) und 100 ml Phosphorsäure (1 : 1) gelöst. Die Lösung wird im Meßkolben auf 100 ml verdünnt, 10 ml davon werden mit 20 ml Thioharnstofflösung (siehe unten) versetzt, im Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt und sofort gegen eine Blindlösung bei 336 mμ gemessen, und zwar bei einem Tellurgehalt von 0,2—1,3% in der 2 cm-Küvette, zwischen 0,9 und 2,5% Te in der 1 cm-Küvette. — Die Eichkurve wird mit bekannten Mengen Te unter Zusatz von Kupfer aufgestellt. — Zur Darstellung des Reagenses löst man 100 ± 0,2 g Thioharnstoff in 500 ml Wasser (< 70° C), füllt auf 1000 ml auf und filtriert so lange, unter Umständen unter Zusatz von Filterschleim, bis die Lösung optisch klar ist. G. Denk.

Zur colorimetrische Bestimmung von Tellur in Blei-Tellurlegierungen benutzt E. G. Brown[2] die schon von R. A. Johnson und F. P. Kwan[3] vorgeschlagene Überführung des Tellurs in den Jodotelluritkomplex, nachdem es als elementares Tellur ausgefällt und so von Blei getrennt wurde, das als Chlorokomplex in Lösung gehalten wird. — *Vorschrift:* 0,25 g der Legierung werden mit 2 ml einer Mischung aus 2 Vol 30%igem Wasserstoffperoxyd, 1 Vol Eisessig und 2 Vol Wasser gelöst, mit 10 ml gesättigter Natriumchloridlösung und 2 ml konz. Salzsäure versetzt und nach dem Aufkochen 10 min lang warm gehalten, bis sich alles gelöst hat. Dann gibt man 0,01 g Thioharnstoff hinzu, um Kupfer komplex zu binden, und nach 5 min 4 ml Zinn(II)-chloridlösung [12,29 g $SnCl_2$ in 50 ml Salzsäure (D 1,18)]. Man erhitzt 15—20 min auf dem Wasserbad, filtriert durch eine kleine Glasfritte, die mit einer 0,5 cm dicken, vorher durch Salzsäure gereinigten Asbestschicht belegt ist, und wäscht mit heißen Wasser. Das Tellur wird mit 3 ml heißer Salpetersäure (D 1,42) vom Filter gelöst, man wäscht mit 6 ml 1 n Salpetersäure nach. Das Filtrat wird 5 min gekocht und mit Ammoniak gegen Phenolphthalein neutralisiert. Dann bringt man es in einen 50 ml-Meßkolben, verdünnt auf etwa 25 ml mit Wasser, versetzt mit 5 ml genau 2 n Salzsäure und 10 ml 2 n Kaliumjodidlösung. Man füllt auf und mißt genau 5 min später mit Violettfilter (Ilford Nr. 601) gegen eine Blindlösung der Reagenzien. Die Eichkurve erhält man, indem man Mengen von 50—175 μg Tellur (durch Lösen von Kaliumbromotellurit in 0,2 n Salzsäure) ebenfalls mit Salzsäure und Kaliumjodid versetzt und die Absorption gegen eine Blindlösung mißt. Die Eichkurve ist eine Gerade. Der mittlere Fehler bei Gehalten von 0,02—0,07% Te beträgt 3,5%. Die Störung durch Se, As oder Bi wurde nicht untersucht, Sb darf nicht zugegen sein. Barbara Grüttner.

[1] Z. Metallkunde **45**, 380—386 (1954). Fürstlich Hohenzollernsche Hüttenverwaltung, Laucherthal.

[2] Analyst (London) **79**, 50—53 (1954). Brit. Enka Ltd., Aintree, Liverpool.

[3] Analyt. Chemistry **23**, 651 (1951); vgl. diese Z. **135**, 433 (1952).

Zur Bestimmung von Aluminium in Nichteisenlegierungen empfehlen G. W. C. Milner und J. L. Woodhead[1] die *Titration mit Äthylendiamintetraessigsäure* (Komplexon) nach Abtrennung des Metalls als unlösliches Benzoat. Die im Überschuß zugesetzte Lösung von Komplexon wird mit einer Eisenchloridlösung gegen Salicylsäure als Indicator zurücktitriert. Bis zu 60 mg Al können mit einer Genauigkeit von 1% sehr schnell bestimmt werden. Da dreiwertiges Eisen ebenfalls ein schwer lösliches Benzoat bildet, muß es mit Thioglykolsäure zur zweiwertigen Stufe reduziert werden. Andere störende Elemente, wie Ti, Zr, Hf, Th und Be sind üblicherweise in Nichteisenlegierungen nicht vorhanden. *Ausführung.* 0,1 g der Legierung wird unter Zusatz von einigen ml Wasser mit 10 ml Salzsäure (D 1,16), zum Schluß unter Kochen, gelöst. Man verdünnt auf etwa 250 ml, gibt 1 g Ammoniumchlorid, 1 ml einer 90%igen Lösung von Thioglykolsäure, 20 ml einer 10%igen Ammoniumacetatlösung und 20 ml einer 10%igen Ammoniumbenzoatlösung hinzu und erhitzt auf 80° C. Ein etwaiger Niederschlag von Al-benzoat wird mit Salzsäure wieder gelöst. Dann wird mit Ammoniak (1 : 1) bis zum Auftreten eines Niederschlags versetzt. Man kocht 2 min, fügt Ammoniak (1 + 4) hinzu bis der p_H-Wert 4 erreicht ist (Universalindicatorpapier), kocht wieder 2 min, läßt 30 min warm stehen, filtriert und wäscht mit einer heißen Lösung, die 10 g Ammoniumbenzoat und 20 ml Eisessig im Liter enthält. Der Niederschlag wird in 20 ml heißer Salzsäure (1 : 1) gelöst. Nach dem Verdünnen auf etwa 100 ml gibt man einen 10%igen Überschuß einer 0,1 m Komplexonlösung und so viel Ammoniak (1 + 4) hinzu, bis Methylrot eben umschlägt. Man kocht 2 min, versetzt nach dem Abkühlen mit 3 g Ammoniumacetat und stellt mit Ammoniak den p_H-Wert 6 mit einem p_H-Meter ein. Nach Zugabe von 0,2 g Salicylsäure als Indicator wird die Lösung mit 0,1 m $FeCl_3$-Lösung bis zur Braunfärbung titriert. Die 0,1 m Komplexonlösung wird erhalten durch Auflösen von 37,23 g des Dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure zum Liter. Zur Gehaltsbestimmung gibt man zu 20 ml 0,1 m $FeCl_3$-Lösung, 25 ml der Komplexonlösung und Ammoniak (1 + 4) bis der p_H-Wert 6 erreicht ist (p_H-Meter). Man kocht 2 min, kühlt ab, gibt 3 g Ammoniumacetat hinzu, stellt gegebenenfalls wieder p_H 6 ein, versetzt mit 0,2 g Salicylsäure und titriert mit 0,1 m $FeCl_3$-Lösung bis zum Umschlag von gelb nach braun. G. Denk.

J. J. Mikula und M. Codell[2] haben die polarographische Aluminiumbestimmung nach H. H. Willard und J. A. Dean[3] zu einer *polarographischen Bestimmung des Aluminiums in Titanlegierungen*[4] ausgebaut. Enthält die Probe *0,1—10% Al*, so wird folgendermaßen analysiert: 0,5 g Legierung werden in 30 ml konz. Salzsäure (Sulfat-Ionen stören die polarographische Analyse) in der Hitze gelöst. Das Titan wird durch Zugabe von 1 ml konz. Salpetersäure oxydiert. Dann wird auf genau 100 ml verdünnt. 4 ml dieser Lösung (bei 0,1—1,5% Al) bzw. 2 ml (bei über 1,5% Al) werden mit 5 ml konz. Salzsäure und 45 ml Wasser 10 min im Eisbad gekühlt und dann mit 6 ml frisch bereiteter, filtrierter und ebenfalls eisgekühlter 8%iger Kupferronlösung versetzt, so daß Ti und, falls vorhanden, Fe, V und ein Teil Cu gefällt werden. Nach gutem Durchrühren und 2 min Stehen wird durch ein Whatman-Filter Nr. 40 filtriert und mehrfach mit einem in Eis gekühlten Gemisch aus 10 ml 8%iger Kupferronlösung mit 500 ml 10%iger Salzsäure nachgewaschen. Das Filtrat wird mit 15 ml konz. Salpetersäure und 3 ml 72%iger Überchlorsäure

[1] Analyst (London) **79**, 363—367 (1954). Atom. Energy Res. Establ., Harwell, Didcot, Berks. (England).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 467—475 (1953). Pitman-Dunn Lab., Frankford Arsenal, Philadelphia, Pa. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **22**, 1264 (1950); vgl. diese Z. **133**, 439 (1951).

[4] Über Titanlegierungen vgl. auch diese Z. **144**, 52—58 (1955).

bis zum Auftreten von Überchlorsäuredämpfen und auf 1 ml abgedampft, wieder abgekühlt, mit 10%iger Natronlauge bis zur Gelbfärbung von Methylrot und dann mit 5 n Überchlorsäure versetzt bis es eben wieder sauer ist. Je nach Al-Gehalt ($\lesssim 3\%$) werden dann 2 ml (1 ml) 5 n Überchlorsäure, 10 ml (5 ml) 2 n Ammoniumacetatlösung und 30 ml (10 ml) 0,1%ige Eriochromviolett BA-Lösung zugesetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Die Probe wird dann 5 min im Wasserbad zwischen 55 und 70° C gehalten und schnell abgekühlt. Ein aliquoter Teil (p_H soll 4,6 sein), mit Stickstoff von Sauerstoff befreit, wird dann zwischen —0,2 und —0,8 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode gemessen) polarographiert (m = 1,99 mg sec^{-1}, t = 3,69 sec, $m^{2/3}t^{1/6}$ = 1,97 mg$^{2/3}$sec$^{-1/2}$ bei 25° C). Der Aluminiumgehalt kann mit Hilfe einer Eichkurve aus der Höhe der 2. Stufe bei —0,44 V ermittelt werden. (Die 1. Stufe zeigt den Eriochromüberschuß an.) — Liegt nur ein *Aluminiumgehalt von 0,005—0,1%* vor, so wird die Probe nach Oxydation des Titans mit Salpetersäure mit 45 ml Wasser in einen Schütteltrichter übergeführt und 30 sec mit 100 ml kalter Kupferronlösung kräftig geschüttelt, anschließend mehrfach mit je 40 ml Chloroform (je 30 sec) so lange extrahiert, bis auch die wäßrige Phase klar ist und 1 ml Kupferronlösung nur noch einen rein weißen Niederschlag bewirkt. Die wäßrige Phase wird dann mit 15 ml konz. Salpetersäure und 3 ml Überchlorsäure versetzt und bis auf 1 ml eingedampft. Dann wird weiter behandelt, als wenn es eine Probe höheren Gehalts wäre. — Liegt Chrom als Beimengung vor, so kann es an dieser Stelle durch Abrauchen mit Salzsäure als Chromylchlorid entfernt werden. Cu, Ni und Co werden am besten vor dem Ansäuern mit Überchlorsäure durch eine 1stündige Elektrolyse kathodisch abgeschieden. — Für 0,01 bis 0,5 mg Al je 50 ml liegt der Fehler bei ± 3%. K. Cruse.

Die Bestimmung kleiner Mengen Cer im Uran kann nach J. Huré und R. Saint James-Schonberg[1] durch Messung der Absorption im Ultraviolett erfolgen. Ce^{4+} hat zwischen 300 und 320 mμ ein Absorptionsmaximum. Da aber hier die Absorption durch UO_2^{2+} zu groß ist, wird bei 360 mμ gearbeitet. Von den sonstigen Verunreinigungen des Urans (Fe, Mn, Cr, V, Ni, Cu und Al) wird das Eisen zusammen mit dem Uran nach Zusatz von Rhodanid mit Äthylacetat extrahiert. Es stören dann noch Mn^{VII}, Cr^{VI} und V^{V}. Das erste kann durch Messung bei 525 mμ bestimmt werden, wo Ce^{4+} nicht absorbiert. Die dem MnO_4^- entsprechende Absorption wird von der Gesamtabsorption bei 360 mμ abgezogen. Der Einfluß von Cr^{VI} und V^{V} wird ausgeschaltet, indem man die Messungen bei 360 mμ und 525 mμ nach selektiver Reduktion von Ce^{4+} und MnO_4^- mit Oxalsäure wiederholt. Das Verfahren gestattet 1—5 μg Ce/ml mit einem Fehler von etwa 15%, bei Abwesenheit von Cr mit 5% Fehler zu ermitteln. — *Ausführung.* 10 ml der Lösung mit etwa 100 mg U/ml werden nach Zugabe von 2 g NH_4SCN 3—4mal mit je 10 ml Äthylacetat ausgeschüttelt. Der wäßrige Anteil wird zur Trockne eingedampft, mit 1 ml HNO_3 und einigen Tropfen Brom aufgenommen, um SCN^- zu oxydieren, wieder zur Trockne eingedampft, die Oxydation unter Umständen wiederholt. Schließlich nimmt man mit 10 ml n Schwefelsäure auf, versetzt mit einigen Tropfen $AgNO_3$-Lösung, bis keine weitere Fällung mehr auftritt, fügt 1 ml einer 10%igen Ammoniumpersulfatlösung hinzu, läßt 15 min auf dem Wasserbad stehen und filtriert durch Glasfritte Nr. 4. Zu 10 ml des Filtrats gibt man 5 Tropfen einer 2%igen Oxalsäurelösung und erwärmt. Die Lösungen, die mindestens 1 Std stabil sind, werden vor und nach der Reduktion bei 360 und 525 mμ photometriert. Die Eichkurve wird mit bekannten Mengen Ce aufgestellt. G. Denk.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 415—424 (1953). Commissariat à l'énergie atom., Saclay (Frankreich).

Die Bestimmung von Wolfram in hochlegierten Metallen erfolgt nach R. B. Golubcova[1] durch Fällung der Wolframsäure mit *Rivanol* als Rivanolwolframat von der Zusammensetzung $(C_{15}H_{15}ON_3)_2 \cdot H_2WO_4$. Die Methode gestattet die Bestimmung von Wolfram in Gegenwart großer Mengen Ti, Zr, V, Cr, Ni, Co und anderer Legierungsbestandteile. Legierungen auf Eisen-, Kobalt- und Chrombasis und Gußeisen werden in 80 ml Salzsäure (1 : 1) unter starkem Erwärmen gelöst. Während der Auflösung wird das Gemisch mit 5 ml Salpetersäure (D 1,40) oxydiert. Legierungen auf Nickelbasis werden in einem Gemisch von 60 ml Salzsäure (1 : 1) und 5 ml Salpetersäure (D 1,40) gelöst. Man dampft bis zur pastenähnlichen Konsistenz ein und trocknet vorsichtig auf einer dicken Asbestschicht auf einer Heizplatte. Der Trockenrückstand wird mit 50—60 ml Salzsäure (1 : 4) im bedeckten Becherglas 1 Std bei mäßiger Temperatur erwärmt, dann gibt man 100 ml heißes Wasser zu und erwärmt erneut 1 Std. Der Wolframsäureniederschlag wird durch ein dichtes Filter mit etwas Filterschleim filtriert und mit 10%iger Salzsäure eisenfrei gewaschen. Man überführt das Filter mit dem Niederschlag in das Fällungsglas, gibt 50 ml heiße Ammoniaklösung (1 : 1) zu, erwärmt ½ Std auf dem Wasserbad, filtriert und wäscht mit heißer 10%iger Ammoniaklösung. Das ammoniakalische Filtrat wird mit Salzsäure (D 1,19) gegen Methylorange neutralisiert, mit 3—4 Tropfen der gleichen Säure angesäuert und die Wolframsäure mit 5 ml 2%iger wäßriger Rivanollösung auf je 2,5% Wolfram (bei einer Einwaage von 1 g) gefällt. Man läßt den Niederschlag auf dem Wasserbad oder in der Kälte koagulieren, filtriert dann, wäscht 2—3mal mit verdünnter Salzsäure (1 ml konz. Salzsäure auf 400 ml Wasser), trocknet im Porzellantiegel, erhitzt dann vorsichtig bei niedriger Temperatur (zur Vermeidung einer Sublimation von Wolfram) schließlich im Muffelofen bei 600—650° C und wägt. Der Umrechnungsfaktor für Wolfram ist 0,7931. Die erhaltenen Resultate zeigen eine befriedigende Übereinstimmung mit denjenigen der Fällung mit β-Naphthochinolin.

A. Trofimow.

Die Bestimmung von Silicium in metallischem Wolfram und Titan, in deren Carbiden, in Wolframoxyd und Wolframaten beschreiben B. Bagshawe und R. J. Truman[2]. Die Substanz wird zunächst durch Glühen in Oxyd übergeführt, dann durch Schmelzen mit Soda aufgeschlossen; in der Lösung wird die Kieselsäure nach Reduktion des Molybdatkomplexes mit Eisen(II)-sulfat und Ammoniumoxalat als Molybdänblau bestimmt. *Ausführung.* 0,5 g der Probe werden durch langsames Erhitzen im Platintiegel auf 1000° C in Oxyd übergeführt. Der Rückstand wird mit 4 g Na_2CO_3 geschmolzen, im Nickeltiegel mit 50 ml Wasser extrahiert, dann mit 30 ml Schwefelsäure (D 1,125) angesäuert und sofort in ein Becherglas gebracht. Man erhitzt zum Sieden und kocht 5 min, sofern Niederschläge von Fe, Ti, Co, Ta vorhanden sind, versetzt dann tropfenweise mit einem geringen Überschuß einer 1%igen $KMnO_4$-Lösung und nimmt nach 1—2 min den Überschuß gerade mit einer schwach sauren 5%igen Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung wieder weg. Die Flüssigkeit wird zusammen mit Filtrierpapierbrei in einen 200 ml-Meßkolben gebracht und zur Marke aufgefüllt. Etwa 100 ml Lösung werden in eine trockne Flasche filtriert und vom klaren Filtrat je 40 ml in zwei 100 ml-Meßkolben pipettiert. Zur einen, der Analysenlösung, gibt man 5 ml einer 5%igen Ammoniummolybdatlösung, läßt 5 min bei 20—25° C stehen, versetzt dann mit 10 ml einer 3%igen Ammoniumoxalatlösung, verdünnt auf etwa 90 ml, fügt 2,5 ml der 5%igen Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung hinzu, füllt zur Marke auf und läßt 5 min stehen. — Zur anderen, der Vergleichslösung, gibt man 10 ml Ammonium-

[1] Ž. anal. Chim. **8**, 105—109 (1953) [Russisch].

[2] Analyst (London) **79**, 17—23 (1954). Brown-Firth Res. Lab., Sheffield (England).

oxalatlösung, dann 5 ml Ammoniummolybdatlösung, verdünnt auf 90 ml, versetzt mit 2,5 ml 5%iger Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung und füllt ebenfalls zur Marke auf. Die beiden Lösungen werden mit einem Photometer mit objektiver Ablesung, z. B. einem Spekker-Photometer mit Hg-Lampe und den Filtern Ilford Spectrum Gelb Nr. 606 und H 697 gemessen. Die Absorptionsdifferenz der beiden Lösungen ist proportional dem Siliciumgehalt der Probe. Bei Verwendung reinster Chemikalien und frisch bereiteter Lösungen ist die Siliciummenge, die während der Analyse eingeschleppt wird, sehr klein. Sie kann durch einen Blindversuch mit den Reagenzien ermittelt werden. Die Eichkurve wird in gleicher Weise mit bekannten Si-Mengen aufgestellt. G. Denk.

Für die polarographische Bestimmung sehr kleiner Zinnmengen (einige Hundertel %) in Wolfram-, Niob- und Tantallegierungen, sowie im Stahl geben S. Král und B. Kysil[1] die folgenden Arbeitsvorschriften: *Ferrowolfram, metallisches Wolfram, Wolframcarbid und Wolframerze.* Man löst 5 g der feingepulverten Probe in 40 ml Salpetersäure (1 : 1) und der gerade notwendigen Menge Flußsäure in einer Platinschale, versetzt mit 20 ml Schwefelsäure (1 : 1), dampft bis zum Verschwinden der Schwefelsäurenebel ein, laugt den erkalteten Rückstand mit Wasser aus und versetzt mit überschüssigem Ammoniak, in dem sich in der Siedehitze die Wolframsäure löst. In der mit 5 g Weinsäure und mit 10 ml Salzsäure (1 : 1) im Überschuß versetzten Lösung fällt man bei etwa 60° C mit Schwefelwasserstoff, filtriert die abgeschiedenen Metallsulfide, wäscht mit heißem Wasser und verglüht zu den Oxyden. Man digeriert diese mit 20 ml Königswasser, verdünnt, filtriert vom ungelöst gebliebenen SnO_2 ab und wäscht mit Wasser, Salzsäure und Ammoniak (1 : 5). Den geglühten Niederschlag schließt man mit 1 g Natriumhydroxyd auf, löst die erkaltete Schmelze in 10 ml konz. Salzsäure, reduziert das Zinn in einem 100 ml Meßkolben mit 3 g Zinkgranalien unter einem Göckel-Aufsatz auf dem Wasserbade. Nach 20 min löst man das ausgeschiedene Zinn (und die Zinkreste) in 20 ml konz. Salzsäure, füllt die gekühlte Lösung auf und polarographiert nach Zugabe von 1 g Hydrazinsulfat, 3 g NH_4Cl und 2 ml 0,5%iger Gelatinelösung. — *Ferroniob, Ferrotantalniob und Tantalcarbid.* Man wägt 5 g Probe in eine Platinschale ein, löst in 40 ml Salpetersäure (1 : 1) und der gerade nötigen Menge Flußsäure, erhitzt mit 20 ml Schwefelsäure (1 : 1) bis die SO_3-Dämpfe vertrieben sind (zur Trockne), schließt mit 10—15 g $KHSO_4$ auf und versetzt die Lösung der Schmelze mit Weinsäure, fällt mit Schwefelwasserstoff und verfährt weiter wie oben angegeben. — *Stahl* löst man in Salzsäure und verfährt weiter wie angegeben. — Die Auswertung der polarographischen Stufen erfolgt an Hand von Polarogrammen, die mit reinem SnO_2 erhalten werden.

H. Kurtenacker.

Für die colorimetrische Bestimmung von Eisen in Legierungen benutzen J. A. Dean und J. H. Lady[2] die Reaktion von Eisen(II) mit Nitroso-R-Salz. Bei Verwendung von Hydrazin als Reduktionsmittel, Einhaltung eines p_H-Bereiches von 5 bis 7 werden nach kurzem Erhitzen die Störungen durch Kobalt, Kupfer, Nickel, Cer, Chrom, Thorium, Vanadin, Zink und Uran ausgeschaltet und das überschüssige Reagens wird zerstört. Die hellgrüne Färbung des Eisenkomplexes ist auch in Abwesenheit von überschüssigem Reagens 24 Std beständig; das breite Durchlässigkeitsminimum liegt bei 720 mμ. Die Färbung entsteht besonders rasch bei p_H 6—7 und erfährt auch bei mehrere Minuten dauerndem Erhitzen auf 95° C keine Änderung; bei niedereren p_H-Werten ist die Hitzebeständigkeit gering. Das Verfahren gestattet die Bestimmung von 0,04% Fe in Cu-, Ni- oder Al-Legierungen ohne vorhergehende Trennungen. - *Arbeitsvorschrift. Kupfer- und Nickellegierungen.* Die

[1] Chem. Listy **46**, 768—769 (1952) [Tschechisch]. Poldihütte Kladno.

[2] Analyt. Chemistry **25**, 947—949 (1953). Univ. Knoxville, Tenn. (USA).

Probe wird in Salzsäure (1 : 3) unter Zusatz von genügend Salpetersäure gelöst und mit 0,5 ml 10%iger Hydrazindichloridlösung, dann mit 10 ml 1%iger Nitroso-R-Salzlösung versetzt und mit 2 n Ammoniumacetatlösung auf p_H 5 gebracht. Man füllt auf 50 ml auf, erhitzt im Wasserbad auf 75—80° C, bis die braune Farbe der Kupfer- und Nickelkomplexe verschwindet und die Lösung klar wird. Dann wird sofort auf Zimmertemperatur abgekühlt und die Extinktion bei 690—750 mμ gemessen. — Für *Aluminiumlegierungen* wird die Vorschrift etwas geändert: Nach Zusatz der Reagenzien wird während des Erhitzens ständig gerührt, wobei Aluminium als gelatinöser Niederschlag ausfällt. Nach Verschwinden der braunen Färbung wird abgekühlt und konz. Schwefelsäure tropfenweise zugesetzt, bis der gelatinöse Niederschlag wieder gelöst ist, dann wird sofort auf 50 ml aufgefüllt und gemessen. Der p_H-Wert der Lösung beträgt dann etwa 3; bei Raumtemperatur zersetzt sich der Eisenkomplex erst merklich unterhalb p_H 2,5. Eine Eichkurve für 0—60 mμ Eisen wird mit den gleichen Reagensmengen bei p_H 6—7 und nach Erhitzen auf 95° C hergestellt. Die Verf. hatten bei der Analyse verschiedener Legierungen in den meisten Fällen Ergebnisse von derselben Genauigkeit, wie man sie bei anderen colorimetrischen Methoden erhält. Sie halten die Methode für empfindlicher und weniger leicht Störungen ausgesetzt als die Verfahren mit o-Phenanthrolin oder α,α′-Dipyridyl. BARBARA GRÜTTNER.

Für die spektrophotometrische Bestimmung von Eisen in Vanadin, Chrom, Mangan, Nickel und Zink eignet sich nach D. M. MARGERUM und CH. V. BANKS[1] die bekannte Ferroinmethode unter folgenden Bedingungen. In Gegenwart von V, Cr und Ni schüttelt man das Ferroin (Tri-1,10-phenanthrolin-eisen(II)-Ion) als Perchlorat mit Nitrobenzol aus. Die Begleitmetalle bleiben in der wäßrigen Phase. In Gegenwart von Mn oder Zn kommt man ohne Ausschütteln aus. Mn bildet einen sehr unbeständigen Phenanthrolinkomplex, der die Eisenbestimmung nicht stört, Zn reagiert in ammoniakalischer Lösung nicht mit Phenanthrolin. 1—200 μg Eisen können mit der Methode erfaßt werden. Größere Mengen Co und Cu (2 mg) verhindern die Eisenbestimmung. *Ausführung. Vanadin.* Das Metall muß vierwertig vorliegen und wird mit Hydroxylamin in diese Wertigkeitsstufe übergeführt. Sie bildet mit überschüssigem Hydroxylamin bei p_H 5 einen farblosen Komplex. Zu der etwa 0,25 g V enthaltenden Lösung gibt man 20 ml einer 10%igen Hydroxylammoniumchloridlösung und nach 10 min so viel Ammoniak, daß die Lösung farblos wird. Dann versetzt man mit 1 ml einer m $NaClO_4$-Lösung, 20 ml einer 0,1%igen 1,10-Phenanthrolinlösung und schüttelt mit genau 20 ml Nitrobenzol 30 sec lang. Man schüttelt nochmals mit 20 ml 1,10-Phenanthrolinlösung, trocknet die Nitrobenzolschicht mit Na_2SO_4 und mißt bei λ = 515 mμ. Ein Blindwert ist durchzuführen. *Chrom.* Zur Lösung mit 0,5 g Cr gibt man 10 ml Hydroxylammoniumchloridlösung, 20 ml 1,10-Phenanthrolinlösung und 1 ml $NaClO_4$-Lösung. Dann wird mit genau 20 ml Nitrobenzol bei p_H 2—3 extrahiert und wie vor bei 515 mμ gemessen. — *Mangan.* Die Lösung mit 0,5 g Mn wird mit 10 ml Hydroxylammoniumchloridlösung, 1 ml $NaClO_4$-Lösung und 20 ml 1,10-Phenanthrolinlösung versetzt. Nachdem der p_H-Wert 2—3 eingestellt ist, wird die Lösung auf 100 ml verdünnt und bei 510 mμ direkt gemessen. — *Nickel.* Die Lösung von 0,1 g Ni wird mit 10 ml Hydroxylammoniumchloridlösung und 1 ml $NaClO_4$-Lösung versetzt, auf p_H 3 eingestellt, 20 ml 1,10-Phenanthrolinlösung dazugegeben und sofort mit 20 ml Nitrobenzol ausgeschüttelt. Man läßt abfließen und wiederholt das Ausschütteln noch einmal mit mehr Phenanthrolinlösung und Nitrobenzol, verdünnt die Extrakte auf 50 ml, fügt einige Kristalle festes Phenanthrolin hinzu, trocknet und mißt die Absorption. *Zink.* Zur Lösung mit 0,5 g Zn gibt man 10 ml Hydroxylammoniumchloridlösung,

[1] Analyt. Chemistry **26**, 200—202 (1954). State College, Ames, Iowa (USA).

30 ml 4 m Ammoniumchloridlösung und 20 ml 1,10-Phenanthrolinlösung. Der p_H-Wert wird mit Ammoniak auf 9 gebracht, die Lösung auf 100 ml verdünnt und gemessen.
G. Denk.

Geringe Eisenmengen in Edelmetallen bestimmen L. Erdey und É. Bányai[1] photometrisch nach Abscheidung der Edelmetalle durch Cadmium. Diese Trennung erfolgt beim Durchfließen der 0,1 n salzsauren Lösung durch einen mit Elektrolytcadmium gefüllten Reduktor. Die Lösungen sind zwar nicht vollkommen frei von Platin oder Gold, haben aber keine Eigenextinktion und bilden auch mit der zur photometrischen Bestimmung von Eisen verwendeten Sulfosalicyl- bzw. Thioglykolsäure keine farbigen Verbindungen. Das in die Lösung gelangte Cadmium stört auch in bedeutender Menge nicht. Bei einer Einwaage von 0,5 g Platin oder Gold ist die Bestimmung bei einem Eisengehalt bis 0,1% auf $\pm$ 5%, bei 0,1—0,01% Fe auf $\pm$ 10% genau. Bei der Eisenbestimmung in Silber ist die Ausscheidung mit Cadmium überflüssig, falls in ammoniakalischer Lösung mit Sulfosalicylsäure gearbeitet wird.
J. Plank.

Für die photometrische Siliciumbestimmung in Eisen-, Nickel-, und Kupferlegierungen empfiehlt C. L. Luke[2] die Molybdänblaumethode nach Extraktion der störenden Metalle mit Chloroform in Form der Diäthyldithiocarbaminate.
Ausführung. Zur Aufstellung der Eichkurve verwendet man 0—6 ml Standard-Siliciumlösung (0,01 mg Si/ml), die durch Aufschluß von reiner Kieselsäure mit Natriumcarbonat und entsprechende Verdünnung hergestellt wird. Die Abnahmen versetzt man im 100 ml-Meßkolben mit 1 ml Schwefelsäure (1 : 3), verdünnt auf etwa 55 ml mit bidestilliertem Wasser, fügt 10 ml 5%ige neutrale Ammoniummolybdatlösung zu, schüttelt und läßt 5 min stehen. Danach versetzt man mit 30 ml Schwefelsäure (1 : 3), schüttelt gut durch, fügt 1 ml frisch bereitete $SnCl_2$-Lösung (1 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ + 2 ml konz. Salzsäure in 100 ml) zu, mischt und füllt zur Marke auf. Die Messung der blauen Lösung erfolgt 5 min nach Zugabe der $SnCl_2$-Lösung bei 765 mμ gegen einen Blindansatz. — *Analyse der Proben.* 0,2000 g Einwaage (mit etwa 0,5 mg Si) wird mit 10 ml Säuregemisch (40 ml konz. Salzsäure + 40 ml bidestilliertem Wasser + 20 ml konz. Salpetersäure) unter Erwärmen gelöst. Nickelproben löst man in 4 ml Salpetersäure (1 : 1) und fügt dann 6 ml Salzsäure (2 : 1) hinzu. Nach völliger Lösung setzt man tropfenweise etwa 3—4 ml Ameisensäure zu und erwärmt gelinde, bis die Stickstoffoxyde restlos entfernt sind. Man vermeide aber Verluste an HCl durch Abdampfen. Nach dem Abkühlen auf 20° C wird die Lösung falls nötig in einen 100 ml-Meßkolben filtriert, mit bidestilliertem Wasser ausgewaschen und zur Marke aufgefüllt. Je nach dem Kieselsäuregehalt werden 5, 10 oder 25 ml Abnahme in einem Scheidetrichter mit 1 bzw. 0,5 ml Schwefelsäure (1 : 3) (für 10 oder 25 ml Abnahme 0,5 ml) versetzt, das Volumen mit Wasser auf 35 ml gebracht, je nach der Abnahme mit 5, 10 oder 25 ml 5%iger wäßriger filtrierter Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung versetzt und kräftig durchgeschüttelt. Nun extrahiert man durch Zugabe von 35 ml Chloroform und 30 sec langes Schütteln die Carbaminatverbindungen, trennt die Phasen ab und wiederholt die Extraktion mit 10–15 ml-Portionen Chloroform, bis die $CHCl_3$-Auszüge farblos werden. Die vereinigten wäßrigen Lösungen werden durch gelindes Kochen von Chloroformresten befreit, sodann wird die Si-Bestimmung wie bei der Eichkurvenaufstellung durchgeführt. Ein Blindansatz durchläuft daneben den Analysengang. Für die

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 85–89 (1954) [Ungarisch]. Techn. Univ., Budapest.

[2] Analyt. Chemistry **25**, 148–151 (1953). Bell Telephone Lab. Inc., Murray Hill, N. J. (USA).

Analysen von Elektrolytnickel (mit sehr kleinem Si-Gehalt) muß die Methode etwas abgeändert werden. Man löst 0,2—0,5 g Einwaage in 5 ml Salpetersäure (1 : 1), kühlt, setzt 5 ml 10%ige Amidosulfonsäurelösung zu, verdünnt mit bidestilliertem Wasser auf 45 ml und neutralisiert mit 6 n Ammoniak gegen Kongopapier. Man fügt dann 1 ml Schwefelsäure (1 : 3) zu und verfährt wie oben angegeben. Die Eichkurve muß unter den gleichen Bedingungen aufgestellt werden. Blindwert und Untergrundfärbungen sind zu berücksichtigen. Sämtliche Lösungen werden zweckmäßig in Polyäthylenflaschen aufbewahrt, um den Blindwert sehr niedrig zu halten. Die angeführten Beleganalysen zeigen bei Si-Gehalten von 0,0008 1,5% gute Übereinstimmung. H. Pohl.

Der Bleigehalt in Gußeisen, Ferromangan und in Pyritabbrand (0,005—0,6% Pb) kann *polarographisch* nach Ch. Gandon[1] in Anlehnung an das Verfahren von M. Stross[2] (Bestimmung von Blei in Aluminiumlegierungen) in folgender Weise bestimmt werden. — Eine Probe von 0,8 g *Gußeisen* wird mit 6 ml 6 n Salzsäure behandelt und das Eisen im Filtrat mit 20 ml 4 m Hydroxylaminhydrochloridlösung reduziert. Mit 0,6 n Ammoniaklösung wird dann auf p_H 3 eingestellt (bei Auftreten einer Trübung wird diese mit etwas Salzsäure wieder entfernt) und auf 100 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung wird zunächst ein Polarogramm auf Kupfer gemacht, so daß festgestellt werden kann, ob das Verhältnis Cu/Fe $\geqslant$ 0,005 ist. Enthält die Probe zu wenig Kupfer, so wird eine zweite Probe der Lösung (25 ml) mit einer bekannten und ausreichenden Menge Kupfersulfatlösung (600 mg Cu im Liter) versetzt. Das Kupfer wird dann mit 0,5 ml 2 m Kaliumrhodanidlösung gefällt, wozu die Lösung 10 min auf dem Wasserbad auf 80° C erwärmt wird. Nach dem Abkühlen und Filtrieren wird die farblose Lösung mit 5 Tropfen einer 1%igen Gelatinelösung versetzt und auf 50 ml aufgefüllt. 10 ml hiervon werden nach Durchspülen mit Stickstoff (10 min) auf Blei polarographiert (Stufenhöhe h_1). Polarographiert man eine zweite Probe von 10 ml der gleichen Lösung nach Zusatz von 1 ml Bleilösung bekannten Gehalts (3 mg Bleinitrat im Liter) und bestimmt die Stufenhöhe h_2, so erhält man den Bleigehalt c der ursprünglichen Lösung aus der Beziehung $c = ah_1/(11h_2 - 10h_1)$, wenn a die Bleikonzentration der zugesetzten Lösung bedeutet. — Soll der Bleigehalt in *Pyritabbränden* bestimmt werden, so wird die Probe von 0,8 g zunächst in 30 ml Königswasser gelöst, eingedampft, mit 20 ml 6 n Salzsäure abgeraucht und dann wie eine Gußeisenprobe behandelt.

Der Fehler der Methode liegt für Proben mit 0,02% Blei bei etwa 10%, bei kleineren Gehalten etwas darüber, bei größeren darunter. K. Cruse.

M. Pontet und R. Boulin[3] untersuchen die Bedingungen zur *Bestimmung von Schwefel in Eisen durch Verbrennen*. Da dabei auch SO_3 entsteht, erhält man bei der Titration der in Wasser aufgefangenen Verbrennungsgase mit Jod zu niedrige Werte. Die Gase werden deshalb in eine Silbernitratlösung geleitet und die frei gewordene Salpetersäure mit Natronlauge titriert gegen einen Mischindicator, der aus 2 Volumteilen einer 0,1%igen alkoholischen Lösung von Methylenblau und 1 Volumteil einer 0,1%igen alkoholischen Lösung von Methylrot besteht. — *Ausführung.* Der mit $CaCl_2$ und Natronkalk gereinigte Sauerstoff wird mit einer Geschwindigkeit von 1,5 l/min durch das auf 1380—1420° C erhitzte Verbrennungsrohr und anschließend durch eine Waschflasche mit Silbernitratlösung (5 g/l)

[1] Chim. analytique **35**, 251—252 (1953). Irsid, Saint-Germain-en-Laye (Frankreich).

[2] Metallurgia **37**, 49, 51 (1947); vgl. diese Z. **132**, 381 (1951).

[3] Chim. analytique **36**, 98—101 (1954). Irsid, Saint-Germain-en-Laye (Frankreich).

geleitet. (Vgl. Apparatur im Original.) Die $AgNO_3$-Lösung wird mit 2,5 ml der Indicatorlösung und einigen Tropfen verdünnter (etwa 0,01 n) Salpetersäure versetzt und mit 0,01 n Natronlauge auf grün titriert (Blindwert). Nun bringt man das Schiffchen mit Substanz in den Ofen, erhitzt bei geschlossenem Hahn $1^1/_2$ min für gewöhnliche oder wenig legierte Stähle und 2 min für nicht oxydierbare Stähle und leitet dann 7 min O_2 (1,5 l/min) hindurch. Nach 6 min beginnt man mit Natronlauge bis zum Umschlag nach grün zu titrieren. Aus der Differenz der beiden Ablesungen ergibt sich die Menge des Schwefels. G. Denk.

Zur colorimetrischen Kobaltbestimmung in metallischem Nickel und seinen Salzen verwenden R. Přibil, M. Kobrová und J. Jeník[1] das von den gleichen Autoren vor einiger Zeit veröffentlichte *Verfahren mit Diäthyldithiocarbaminat (Cupral)*[2]. Die dort angeführten Möglichkeiten der Ausschaltung störender Kationen mit verdünnter KCN-Lösung oder deren Verdrängung mit Quecksilbersalzen aus dem Cupralkomplex in der Lösung in Essigsäureäthylester genügen nicht für Bestimmungen in Gegenwart großer Nickelmengen. Dagegen gelingt es, in ammoniakalischer Lösung in Anwesenheit von Komplexon III durch Calcium-Ionen Kobalt quantitativ aus seiner Komplexonverbindung zu verdrängen, während Ni nur sehr langsam verdrängt wird. Nach der Reaktion mit Cupral kann man im Extrakt mit Essigester die kleine übriggebliebene Nickelmenge mit einer verdünnten Sublimatlösung[2] beseitigen und das allein übrigbleibende Kobalt colorimetrieren. *Ausführung.* Man löst bis zu 5 g des zu untersuchenden Nickelsalzes in wenig Wasser, macht die mit genügend 5%iger Komplexon III-lösung versetzte Lösung ammoniakalisch und kocht nach Zugabe von 6 20 ml 0,1 m $Ca(NO_3)_2$-Lösung und 2 ml 2%iger Cuprallösung auf. Die gekühlte, vom Co-Cupralkomplex getrübte Flüssigkeit extrahiert man nacheinander mit 15 und 10 ml Essigester, wäscht die organische Phase erst mit wenig reinem Wasser und dann mit wenig Wasser, das 1 ml 2%ige $HgCl_2$-Lösung enthält. Man photometriert bei einer Wellenlänge von 425 mμ. Die Fehler betragen bei der Bestimmung von 40 μg Co etwa 5%, bei bis zu 140 μg Co etwa 1%, wenn ungefähr die 50 80fache Nickelmenge zugegen ist. Vor der Kobaltbestimmung kann man *Kupfer* mit Cupral fällen und nach V. Šedivec und V. Vašák[3] colorimetrisch bestimmen.

H. Kurtenacker.

Eine Schnellmethode zur Ermittlung des Chlormagnesium- bzw. Carnallitgehaltes in Kalirohsalzen für die Betriebskontrolle beschreibt W. Klöpping[4]. Da Carnallit spezifisch leichter ist als seine Begleitmineralien Sylvin und Steinsalz, ergibt eine abgewogene Menge carnallit*freies* Kalirohsalz mit einer abgemessenen Menge Wasser eine kleineres Volumen als die gleichen Mengen carnallit*haltiges* Rohsalz und Wasser. Die Volumzunahme ist proportional dem Gehalt an Carnallit. Zur Messung gibt man einen Kolben von 555 ml Inhalt mit aufgesetztem graduierten Rohr 250 g der Probe und füllt mit Wasser von 20° C bis nahe an den Kolbenhals auf. Darauf wird das in Prozent Mg Cl_2-Gehalt geeichte Meßrohr aufgesetzt und weiter Wasser eingefüllt, so daß insgesamt genau 555 ml H_2O zugegeben sind. Nach kräftigem Schütteln kann der Gehalt an $MgCl_2$ direkt abgelesen werden. — In analoger Weise kann auch der Wassergehalt von Verbindungen nach empirischer Eichung des Meßrohres bestimmt werden. G. Denk.

[1] Chem. Listy **47**, 842—845 (1953) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[2] Přibil, R., J. Jeník u. M. Kobrová: Chem. Listy **46**, 603 (1952); vgl. diese Z. **140**, 385 (1953).

[3] Chem. Listy **44**, 103 (1950); vgl. auch diese Z. **134**, 205 (1951/52).

[4] Chem. Techn. **6**, 339 (1954). VEB Kalikombinat Merkers/(Rhön).

Für die photometrische Kieselsäurebestimmung in Alkalien ($NaOH$, KOH, Na_2CO_3, K_2CO_3, $KHCO_3$) untersuchen O. A. KENYON und H. A. BEWICK[1] nochmals die Molybdänblaumethode genau und geben auf Grund dieser Untersuchung die folgende Arbeitsvorschrift, mit welcher 100 μg SiO_2 auf 0,9 μg genau bestimmt werden können. Störungen treten praktisch nicht auf. Die Bestimmungen sind in einem weiten Bereich der Kieselsäurekonzentration möglich. — *Ausführung.* 7,5—15 g Einwaage (je nach Art des zu untersuchenden Materials) werden mit etwa 50 ml Wasser im Polyäthylenbecher gelöst und unter Umrühren in 20 ml 10 n Salzsäure in einem anderen Polyäthylenbecher gegossen. Nach dem Abkühlen wird die schwach saure Lösung im 100 ml-Meßkolben aufgefüllt und soll dann 0,585 g NaCl bzw. 0,746 g KCl in 5 ml enthalten. Die Weiterverarbeitung erfolgt bei SiO_2-Gehalten in der Originalprobe von 0—1 mg in 50 ml, bei Gehalten von 1—20 mg in 5 ml Abnahme. Man verdünnt die Abnahme auf etwa 70 ml und bringt mit kieselsäurefreiem Ammoniak auf p_H 1,4. Die etwa 75 ml betragende Lösung wird in einem 100 ml-Mischzylinder mit 2 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung (5 g Ammoniummolybdat + 2,8 ml konz. Schwefelsäure in 100 ml) und nach 5 min mit 2 oder 4 ml 10%iger Weinsäurelösung versetzt, je nachdem der Salzgehalt kleiner oder größer ist als 2 g NaCl oder 3 g KCl 100 ml. Man wartet 5 min, fügt dann 5 ml Reduktionslösung zu, füllt auf 100 ml auf und mißt nach 10 min bei 660 mμ, bei sehr kleinen SiO_2-Gehalten genauer bei 825 mμ gegen Blindansatz. Die blaue Farbe des Komplexes bleibt 65 Std unverändert. — *Reduktionslösung.* Man löst 90 g $NaHSO_3$ in 800 ml H_2O, ferner 7 g Na_2SO_3 und 1,5 g 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure in 100 ml H_2O, vermischt beide Lösungen, verdünnt auf 1 Liter und bewahrt in brauner Flasche unter Kühlung auf. — *Die Eichkurven* werden mit steigenden Mengen Testlösung (0,2 mg SiO_2/ml), die aus einer gravimetrisch bestimmten Stammlösung (5,1 g $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ l) bereitet wurde, aufgestellt. Die Stammlösung ist in einer Hartgummiflasche haltbar. Jede Eichlösung erhält den gleichen Gehalt an NaCl bzw. KCl wie die Probelösung. — Für *Proben mit mehr als 400 μg Kieselsäure* in der Abnahme wird die Messung in Form des gelben Molybdänkomplexes empfohlen: Die auf den p_H-Wert 1,4 eingestellte Lösung (Volumen 75 ml) wird mit 7,5 ml Ammoniummolybdatlösung versetzt und gut durchgemischt. Nach 5 min setzt man 2 ml 10%ige Citronensäure zu, füllt auf 100 ml auf und mißt innerhalb von 2 bis 10 min nach der Citronensäurezugabe bei 410 mμ in einer 10 mm-Küvette gegen einen Blindansatz. H. POHL.

Zur Analyse von Berylliumcarbid, welches stets noch freien Kohlenstoff, Berylliumoxyd, Stickstoff und Feuchtigkeit enthält, bestimmen S. A. REED, E. S. FUNSTON und W. L. BRIDGES[2] das *Berylliumoxyd* durch Bromierung. Das bei Abwesenheit von Wasser nach der Gleichung $Be_2C + BeO + 2\,Br_2 = 2\,BeO + 2\,BeBr_2 + C$ entstehende Berylliumbromid kann mit trockenem Argon verflüchtigt werden. Durch Glühen des Rückstandes an der Luft erhält man dann reines BeO. Der *Carbidkohlenstoff* kann entweder indirekt als Differenz zwischen Gesamtkohlenstoff und freiem Kohlenstoff oder direkt durch Hydrolyse bestimmt werden, wobei das entstehende Methan zu CO_2 verbrannt und als solches gewogen wird. Der als Be_3N_2 gebundene *Stickstoff* wird nach KJELDAHL, die *Feuchtigkeit* durch Erhitzen auf 650° C ermittelt. — *Ausführung. I. Freier Kohlenstoff.* 150 mg der feinst pulverisierten Probe werden mit 50 ml Schwefelsäure (1:1) so lange am Rückflußkühler gekocht, bis alles gelöst ist. Man filtriert vom ausgeschiedenen

[1] Analyt. Chemistry **25**, 145—148 (1953). Allied Chemical & Dye Corp., Syracuse, N. Y. (USA).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 429—442 (1954). General Electric Company, Oak Ridge, Tenn. (USA).

Kohlenstoff ab, wäscht mit 1%iger Schwefelsäure, saugt zum Trocknen 5 min Luft hindurch, erhitzt im Sauerstoffstrom etwa 1 Std auf 900° C und fängt das gebildete CO_2 mit Ascarit auf. *2. Gesamtberyllium.* Das Filtrat von 1. wird im 250 ml-Meßkolben aufgefüllt; 100 ml davon werden mit Ammoniak versetzt, bis Methylrot umschlägt, mit Schwefelsäure (1:20) wieder schwach angesäuert, mit Ammoniak (1:20) abermals gerade alkalisch gemacht und 10 ml 10%ige $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung zugetropft. Nachdem mit verdünnter Schwefelsäure eben wieder angesäuert ist, wird auf dem Wasserbad 3 Std auf 95–98° C erhitzt, wobei der Niederschlag kristallin werden muß. Man verdünnt mit heißem Wasser auf annähernd 230 ml, macht mit verdünntem Ammoniak wieder basisch, fügt noch 3 ml Überschuß hinzu, läßt weiter 2½ Std auf dem Wasserbad und schließlich über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Nach der Filtration wird mit heißer 1%iger NH_4NO_3-Lösung, die mit Ammoniak gegen Methylrot basisch gestellt wurde, sulfatfrei gewaschen. Der Niederschlag wird bei 1000° C in $Be_2P_2O_7$ übergeführt. *3. Berylliumoxyd.* In ein Quarzschiffchen gibt man eine Unterlage von reinem SiO_2 und darauf nicht mehr als 200 mg der Probe. Das Schiffchen wird in den kalten Ofen gestellt und Argon (150 ml/min) darüber geleitet, welches über erhitzter Kupferwolle und Magnesiumperchlorat gereinigt wird. Dann erhitzt man rasch auf 825° C, leitet das Argon mit Hilfe eines Dreiwegehahnes zunächst durch ein Kölbchen mit Brom, schaltet nach 30 min das Bromkölbchen wieder ab und steigert die Temperatur im Argonstrom langsam auf 950° C. *4. Gebundener Kohlenstoff.* 50–100 mg werden im Kölbchen mit Rückflußkühler mit 25 ml 85%iger Phosphorsäure unter Durchleiten von Sauerstoff langsam erhitzt. Das gebildete Methan wird über Glaswolle und Fritte in ein Glasrohr mit Glühdraht geleitet. Am besten bewährt sich Chrom-Nickel- oder kobaltplattierter Platindraht, da diese gleichzeitig katalytisch wirken. In einem kleinen Ofen wird das gebildete Kohlenoxyd bei 350–450° C über CuO zu CO_2 verbrannt. Das Verbrennungsgas wird nach dem Trocknen mit $Mg(ClO_4)_2$ in Ascarit aufgefangen und gewogen. *5. Stickstoff.* Zu 100 mg gibt man 30 ml 50%ige Natronlauge, leitet Wasserdampf hindurch und fängt das Destillat in 25 ml 0,01 n Schwefelsäure auf. Wenn etwa 100 ml überdestilliert sind, wird mit 0,01 n Natronlauge gegen Methylrot titriert. *6. Feuchtigkeit.* Man erhitzt 150 mg im Porzellan- oder Platinschiffchen im trocknen Argonstrom 1 Std auf 700° C und fängt das Wasser mit Anhydron auf. G. Denk.

Zur schnellen Bestimmung von Silicium in Glas läßt sich nach H. Flaschka und A. M. Amin[1] die Methode von J. Enns[2] verwenden. Nach Enns behandelt man eine gewogene Glasprobe mit Schwefelsäure und Flußsäure bis alles SiO_2 entfernt und alle Metalloxyde in Sulfate übergeführt sind. Eine gravimetrische Sulfatbestimmung im Rückstand ergibt die Menge der vorhandenen Metalloxyde, aus der Differenz der Einwaage und der Summe der Metalloxyde läßt sich der SiO_2-Gehalt auf ± 0,25% genau bestimmen. Die umständliche gravimetrische Sulfatbestimmung im Rückstand kann beschleunigt werden durch Behandlung der Sulfate mit einem Kationenaustauscher nebst anschließender acidimetrischer Titration mit Lauge. In warmer Lösung tauscht auch $CaSO_4$ aus. Die Genauigkeit ist ± 0,5%. — *Ausführung.* 150 mg fein gepulvertes Glas werden in einem tarierten Platintiegel mit Flußsäure und einigen Tropfen Schwefelsäure behandelt und schließlich geglüht. Nach dem Abkühlen wägt man. Nun löst man in heißem Wasser, erhitzt die Lösung mit soviel Wofatit K in der Säureform, als einer 4 cm-Schicht in der Säule entsprechen, gibt das Ganze über eine Wofatit-K-Säule von 12 cm ∅ und 8 cm Länge, wäscht mit 50 ml dest. Wasser nach, kocht zur Vertreibung der Kohlensäure kurz auf und

[1] Chemist-Analyst **43**, 6—7 (1954). Univ. Graz.
[2] Glastechn. Ber. **29**, 210 (1942).

titriert nun mit 0,1 n Natronlauge mit Methylrot-Methylenblaumischindicator. Ein Blindwert mit den gleichen Mengen Austauscherharz und Wasser wird parallel bestimmt. Sulfat, Borat oder andere Anionen dürfen im Glas nicht enthalten sein.
K. Brodersen.

Über die direkte Bestimmung von Sauerstoff in den Oxyden der selteneren Metalle berichten H. R. Hoekstra und J. J. Katz[1]. Die Metalloxyde werden nach der von H. J. Emeléus und A. A. Woolf[2] angegebenen Reaktion mit Bromtrifluorid umgesetzt, wobei die Metallfluoride sowie freies Brom entstehen und der gesamte Sauerstoff der Oxyde als freier molekularer Sauerstoff entwickelt wird. Der Teil der Apparatur, in dem die Reaktion vor sich geht, ist aus Nickel und fluorresistenten Kunststoffen (Fluorothene und Teflon) hergestellt. Er besteht aus einem Reservoir, das flüssiges BrF_3 enthält, einem Reaktionsgefäß sowie Kühlfallen. Im übrigen Teil der Apparatur, der aus Borsilicatglas besteht, wird der Sauerstoff gesammelt und sein Druck gemessen. Die ganze Apparatur kann evakuiert bzw. mit reinem Stickstoff oder Helium beschickt werden. Die Reaktion zwischen dem Metalloxyd (etwa 25—125 mg) und BrF_3 findet bei einer Temperatur von 75° C statt, das Erhitzen wird im allgemeinen 2 Std fortgesetzt. Eine Blindbestimmung ergab, daß keine meßbare Menge an nichtkondensierbarem Gas entsteht. Mit Hilfe dieser Methode wird die Zusammensetzung verschiedener Uran- und Titanoxyde untersucht. Bei den sonst noch untersuchten Substanzen werden annähernd 100% ($\sim$ 97—102%) des theoretisch zu erwartenden Sauerstoffgehaltes bei folgenden Verbindungen gefunden: TiO_2, GeO_2, PbO, PbO_2, V_2O_5, Nb_2O_5, Ta_2O_5, Cr_2O_3, $K_2Cr_2O_7$, TeO_2, WO_3, $KMnO_4$, $BiPO_4$, $BaBr_2 \cdot 2\,H_2O$. — CeO_2, MnO_{27} $BaSO_4$, MoO_2 reagieren nur unvollständig. Verf. versuchen, Voraussagen für die Reaktionsfähigkeit von Metalloxyden mit BrF_3 zu machen. Barbara Grüttner.

Für die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs in Siliciumcarbid eignet sich nach P. L. Norton[3] ein Gemisch aus Kryolith und Mennige als Flußmittel. Man erzielt damit bei verhältnismäßig niedriger Temperatur eine vollständige Oxydation und genaue Resultate. — *Ausführung.* Zur Zerstörung etwaiger organischer Substanz wird zunächst der Kryolith im Sauerstoffstrom auf 820° C und die Mennige auf 540° C je 15 min erhitzt. Ebenso wird das Tonschiffchen im O_2-Strom bei 1000° C ausgeglüht. Nach dem Abkühlen werden 20 g Kryolith mit 100 g Mennige gemischt, 3 g davon mit 0,25 g SiC und 6 g Alundum (Al_2O_3) verrieben. Das Tonschiffchen wird teilweise mit Alundum gefüllt, darauf die Analysenmischung gebracht und auf 930—955° C erhitzt. Man leitet bei dieser Temperatur 15 min Sauerstoff darüber (350 ml/min) und bestimmt das absorbierte CO_2 gravimetrisch. Mit den Reagenzien ist eine Blindbestimmung auszuführen.
G. Denk.

Eine rasche Analysenmethode von Bleimennige auf den Gehalt an Bleidioxyd, Bleioxyd, Orthoplumbat, unlösliche Bestandteile und Metalle als *Verunreinigung* haben J. Baltes und P. Wiertz[4] nach eingehenden Voruntersuchungen auf *polarographischem Wege* angegeben. Eine Probe von 0,2 g (bei Verschnittware 0,4 g) wird mit 12 g Kaliumhydroxyd und 5 ml Wasser zum Sieden erhitzt. Man füllt die Lösung nach dem Erkalten auf 100 ml auf (Lösung I). Je nach Bleigehalt werden 5—10 ml dieser Lösung ohne Bodensatz entnommen und mit 1,2%iger Kalilauge auf 100 ml

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1608—1612 (1953). Chem. Division, Argonne National Lab., Lemont, Ill. (USA).
[2] J. chem. Soc. (London) **1950**, 164.
[3] Analyt. Chemistry **25**, 1761—1762 (1953). Exolon Co., Tonawanda, N. Y.
[4] Fette u. Seifen **56**, 84—88 (1954). Chem. Landes-Unters.-Amt und Inst. Fettforsch., Münster (Westf.).

verdünnt. Von dieser Lösung wird dann ein aliquoter Teil im Thermostaten nach Befreien von Sauerstoff (5 min Stickstoffstrom) polarographiert. Aus der Stufenhöhe bei —0,1 und bei —0,7 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode; $t = 3$ sec, $m = 3{,}4$ mg sec^{-1}, 50 cm Hg-Säule) und durch Vergleich mit Eichaufnahmen können dann die Pb(IV)- und Pb(II)-Gehalte bestimmt werden. Da die Stufenhöhen der ILKOVIČ-Gleichung folgen, ist die Auswertung auch möglich aus den Beziehungen

$$\%PbO_2 = \frac{0{,}0918 \cdot i_1 \cdot F}{K \cdot E} \qquad \%Pb(IV) = \frac{0{,}0795 \cdot i_1 \cdot F}{K \cdot E}$$

$$\%PbO = \frac{0{,}0598 \cdot (i_2 - i_1) \cdot F}{K \cdot E} \qquad \%Pb(II) = \frac{0{,}0555 \cdot (i_2 - i_1) \cdot F}{K \cdot E}$$

wobei K die Capillarenkonstante, E die Einwaage in g, F den Verdünnungsfaktor und i_2 bzw. i_1 den Diffusionsstrom der Stufen bei —0,1 bzw. —0,7 V bedeuten. — Zur Analyse des unlöslichen Anteils wird die Lösung I durch eine Glasfritte filtriert, 2mal mit 0,5%iger Lauge und anschließend mit heißem Wasser gewaschen, der Rückstand 2 Std bei 105° C getrocknet und dann gewogen. Metallverunreinigungen (Fe und Cu) werden in der mit Schwefelsäure entbleiten Lösung polarographiert (alkalische Tartratlösung). Chemische und polarographische Bleimennigeanalysen stimmen auf wenige Zehntel Prozente überein. K. CRUSE.

Zur Bestimmung des Phosphidgehaltes von Handelsphosphiden (Zinkphosphid) leitet man nach F. BERMEJO-MARTÍNEZ, A. PRIETO BOUZA und A. DE LA BARRERA-RAMALLO[1] das mit Säure entbundene Phosphin in Quecksilber(II)-nitratlösung, wobei sich folgende Reaktion abspielt: $2\,PH_3 + 3\,Hg(NO_3)_2 = P_2Hg_3 + 6\,HNO_3$. Im Filtrat vom abgeschiedenen P_2Hg_3 wird der unverbrauchte Quecksilberrest zurücktitriert. — *Ausführung.* Man bringt die zu untersuchende Probe in einen Destillierkolben mit Hahntrichter, beschickt das vorgelegte Zehnkugelrohr mit 25 ml 0,25 m $Hg(NO_3)_2$-Lösung und das anschließende Kontrollrohr (PELIGOTrohr) mit weiteren 5 ml dieser Lösung. Zu der Probe läßt man aus dem Hahntrichter 20 ml Wasser, danach tropfenweise 30 ml 12 n Schwefelsäure fließen und treibt das entwickelte Gas durch einen Luftstrom in die Vorlage. Nach Beendigung der Reaktion (30 min) filtriert man den Inhalt des Zehnkugelrohrs und füllt das Filtrat mit Wasser auf 250 ml auf. 50 ml des Filtrates werden zur Beseitigung reduzierend wirkender Stoffe mit überschüssiger Permanganatlösung versetzt, der Permanganatrest wird mit Eisen(II)-sulfatlösung entfernt. Man säuert dann mit Salpetersäure an und titriert mit 0,1 n KSCN-Lösung unter Zusatz von 1 ml gesättigter Eisenalaunlösung als Indicator. IRMGARD SCHWEITZER.

Über die flammenphotometrische Bestimmung von Natrium und Kalium in Zink-Cadmiumsulfid-Phosphoren berichtet S. B. DEAL[2]. Er verwendet für seine Untersuchungen ein Perkin-Elmer-Flammenphotometer, Modell 52A, mit einer Propanflamme als Lichtquelle. Die Eichung des Gerätes erfolgt mit zinksulfat-cadmiumsulfathaltigen Alkalisalzlösungen in bekannter Weise. Zur Herstellung der Analysenlösungen werden 5 g des ZnS-CdS-Phosphors in 10 ml einer 70%igen Perchlorsäure und 10—15 ml konz. Salpetersäure gelöst. Zum weitgehenden Vertreiben der Säuren wird die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft und nach dem Abfiltrieren etwaiger ungelöster Bestandteile mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Die Messung der so bereiteten Analysenlösungen wird nach den

[1] Inform. Quím. analít. **7**, 149—153 (1953). Fac. de Ciencias, Santiago de Compostela (Spanien).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 598—599 (1954). Radio Corp. of America, Lancaster, Pa. (USA).

üblichen Vorschriften unter Anwendung von Blindproben durchgeführt. Die beschriebene Methode eignet sich für Na-Gehalte von 0,0001% bis 0,001% und für Kaliumgehalte von 0,001% bis 0,02%, die mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 10\%$ des Metallgehaltes bestimmt werden können. 1 p.p.m. Kalium und 0,1 p.p.m. Natrium in ZnS-CdS-Phosphatoren sind noch nachweisbar. H. Zettler.

Die Bestimmung kleiner Mengen Kobalt in metallurgischen Produkten nach J. Kinnunen, B. Merikanto und B. Wennerstrand[1] erfolgt colorimetrisch als Rhodanid, nachdem Eisen durch Ascorbinsäure und Kupfer durch Thioharnstoff maskiert sind. *Ausführung.* 2,5 g der Probe werden mit 25 ml konz. Salzsäure und 2 ml konz. Salpetersäure gelöst, mit etwas Flußsäure versetzt und mit 30 ml Schwefelsäure (1:1) abgeraucht. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und in einen 250 ml-Meßkolben filtriert. Das Filter wird verascht, der Rückstand mit $K_2S_2O_7$ aufgeschlossen, der Schmelzkuchen mit Wasser aufgenommen und ebenfalls in den Meßkolben filtriert. Nach dem Auffüllen zur Marke werden je 10 ml in zwei 100 ml-Meßkolben filtriert und mit konz. Ammoniak versetzt, bis ein Niederschlag auftritt, der mit Eisessig wieder gelöst wird. Man versetzt mit 150 mg Ascorbinsäure, 1–2 ml einer gesättigten Lösung von Thioharnstoff und dann mit 20 ml einer 50%igen NH_4SCN-Lösung. Zu einem der beiden Kolben gibt man noch 50 ml Aceton, füllt beide zur Marke auf und bestimmt in der Acetonschicht die Extinktion bei 625 mμ. Die wäßrige Lösung dient als Blindwert. – Bei großen Mengen an Eisen und Kupfer wird folgende Methode empfohlen: Man löst 0,5 g Substanz in 3 ml Brom und 3 ml konz. Salpetersäure, gibt etwas Flußsäure zu und raucht mit 5 ml Schwefelsäure (1:1) ab. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung mit konz. Ammoniak neutralisiert und im Meßkolben auf 200 ml verdünnt. Ein aliquoter Teil, z. B. 20 ml, wird mit Ammoniak versetzt, bis ein Niederschlag auftritt, der mit festem Ammoniumhydrogenfluorid wieder gelöst wird. Dann gibt man eine gesättigte Lösung von Thioharnstoff dazu, bis die blaue Farbe des Kupfers verschwindet, ferner 20 ml 50%ige NH_4SCN-Lösung, extrahiert mit 20 ml Methylisopropylketon und mißt bei 625 mμ. – Die Eichkurven werden unter gleichen Bedingungen mit bekannten Mengen Kobalt aufgestellt. G. Denk.

Eine spektrophotometrische Kupferbestimmung in Erzen mit 2,2′-Dipyridyl haben J. P. Mehlig und P. L. Koehmstedt ausgearbeitet[2]. Das Reagens bildet mit einwertigem Kupfer in ammoniakalischer Lösung einen Komplex, dessen Absorption bei 430 mμ gemessen wird. Viele Metalle, darunter Cd, Cr, Co, Ni, Fe, Zn, Al, Bi stören, sie werden aber zum Teil im Laufe der Analyse mit Ammoniak entfernt. Von Anionen stören Cyanid, Oxalat und Thiosulfat. — *Ausführung.* Je nach Kupfergehalt werden 0,1–0,2 g Erz in einem Gemisch aus 10 ml konz. Salzsäure und 5 ml konz. Salpetersäure gelöst. Das Eisen wird durch doppelte Ammoniakfällung abgetrennt. Das Filtrat wird in einem 1000 ml-Meßkolben mit 6 m Salzsäure angesäuert und dann mit Ammoniak versetzt, bis die Farbe des Kupfertetramminkomplexes eben erscheint und bei 20° C bis zur Marke aufgefüllt. 4,00 ml dieser Lösung werden in einem 50 ml-Meßkolben mit 2 ml 6 m Ammoniak, 10 ml 0,1%iger 2,2′Dipyridyllösung (1 g in 0,2 m Salzsäure lösen und mit H_2O auf 1000 ml verdünnen), 1 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung zur Reduktion des Cu^{II} zu Cu^{I} und 20 ml Methylcarbitol (Diäthylenglykolmonomethyläther) als Stabilisator versetzt. Nach dem Auffüllen zur Marke wird die orangebraune Färbung, die sich sofort entwickelt, gegen einen Chemikalienblindwert bei 430 mμ in einer 10 mm-Küvette gemessen. Die Eichkurve wird mit Kupfertestlösung unter den gleichen Be-

[1] Chemist. Analyst **43**, 21—22 (1954). Outokumpu, Metalworks, Pori (Finnland).
[2] Analyt. Chemistry **25**, 1920—1921 (1953). State College, Corvallis, Ore. (USA).

dingungen aufgestellt und erfüllt von 0 –6 mg/l das LAMBERT-BEERsche Gesetz. Es wurden Erzproben, Oxyde und Steine mit Kupfergehalten von 10—22% untersucht. Der relative Fehler lag bei max. ± 0,5%. Die Reagenszugabe in der angegebenen Reihenfolge sowie die Ammoniakmenge von 2 ml sind einzuhalten. Die Färbung wird durch den Zusatz des Stabilisators 30 min konstant gehalten. H. POHL.

Um Aluminium in Silicatgesteinen mikroanalytisch zu bestimmen, verflüchtigen CH. C. MILLER und R. A. CHALMERS[1] SiO_2 mit HF, schließen den Rückstand mit $KHSO_4$ auf und entfernen Fe, Ti, V und Zr aus der salzsauren Lösung durch Fällung mit Kupferron und Extraktion mit o-Dichlorbenzol. Nach Zugabe von Acetylaceton werden Beryllium und Aluminium bei p_H 6—7 mit Äther extrahiert und mit 6 n Salzsäure wieder aus dem Äther herausgeholt. Unter geeigneten Bedingungen wird aus dieser Lösung mit Oxin nur das Aluminium gefällt. — *Ausführung.* 5 mg des Silicats werden im Platintiegel mit 0,15 ml 40%iger Flußsäure und 0,15 ml 10 n Schwefelsäure zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 100 mg $KHSO_4$ geschmolzen und dann mit 1 ml 1 n Salzsäure aufgenommen. Man erhitzt höchstens 5 min auf dem Dampfbad und zentrifugiert. Dann gibt man eine frisch bereitete, 5%ige wäßrige Kupferronlösung hinzu und zwar 0,05 ml mehr, als für die Fällung von Fe, Ti, V und Zr notwendig ist und 1 ml reines o-Dichlorbenzol. Man schüttelt 2 min, zentrifugiert und bringt die wäßrige Phase durch ein Mikrofilter in ein 2. Zentrifugenglas. Unter Zentrifugieren wird 2mal mit je 0,5 ml 1 n Salzsäure ausgewaschen. Die wäßrige Al-haltige Lösung wird auf 0,5 ml eingedampft, mit 0,5 ml einer Lösung von Acetylaceton (10 ml Acetylaceton, 20 ml Äthanol, 70 ml Wasser), 0,5 ml 5 n Ammoniumacetatlösung und 6 n Ammoniak versetzt, bis Bromkresolpurpur nach blaugrün umschlägt. Nach 5 min gibt man 3 ml Äther hinzu, schüttelt 3 min, saugt die obere Schicht mit einer Capillare in ein drittes Zentrifugenglas und wiederholt Ausschütteln und Zentrifugieren noch 3mal mit 3 bzw. 1 bzw. 0,25 ml Äther. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit 1 ml 6 n Salzsäure 6 min geschüttelt, der Äther verdampft, in ein Becherglas gegeben und 3mal unter Zentrifugieren mit je 0,75 ml Wasser gewaschen. Im Becherglas wird auf etwa 1 ml eingedampft und mit 6 n Ammoniak und verdünnter Salzsäure der p_H-Wert 3 eingestellt (Bromphenolblau). Man gibt dann eine 2,5%ige Lösung von Oxin in 4%iger Essigsäure hinzu und zwar 0,25 ml mehr als theoretisch notwendig, verdünnt auf 4 ml, erhitzt auf 80—90° C, fügt unter Rühren langsam 1 ml 2 n Ammoniumacetatlösung zu, läßt 5 min auf dem Wasserbad stehen und filtriert durch Glasfiltertiegel Nr. 4. Dann wird 6mal mit je 1 ml heißem Wasser gewaschen und bei 160° C zur Gewichtskonstanz getrocknet. G. DENK.

Eine spektralanalytische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Seltener Erden und Thorium in Phosphatgesteinen haben C. L. WARING und H. MELA jr.[2] ausgearbeitet. Man entfernt dabei das Eisen durch Extraktion als Chlorid mit Diäthyläther, konzentriert die Seltenen Erden durch zweimalige Fällung als Oxalate unter Verwendung von zugesetztem Calcium als Träger, befreit sie wieder vom Calcium durch Fällung mit Ammoniak unter Aluminiumzusatz, das sowohl als Träger als auch als Vergleichssubstanz bei der spektroskopischen Bestimmung dient. 0,02—2 mg jeder Seltenen Erde können auf 10% genau bestimmt werden. — *Ausführung:* 2 g des zu untersuchenden Gesteins werden durch Glühen in einer Platinschale von organischen Substanzen befreit. Nach dem Zugeben von 10 ml Salpetersäure (1 : 1), 3 ml Perchlorsäure und 5 ml Flußsäure dampft man zuerst auf dem Wasserbad, später auf einer Heizplatte so viel wie möglich auch von der Perchlorsäure wieder ab. Nach dem Abkühlen kocht man mit 20 ml Salzsäure (1 : 1)

[1] Analyst (London) **78**, 686—694 (1953). Univ. Edinburgh (Schottland).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 432—435 (1953). U. S. Geol. Surv., Washington, D. C.

und einigen Tropfen 30%igem Wasserstoffperoxyd auf, filtriert, extrahiert zweimal mit je 20 ml Diäthyläther das Eisen aus dem Filtrat, dampft auf 20 ml ein, gibt einige Tropfen H_2O_2 dazu, füllt auf 400 ml auf, gibt 2 g Ammoniumoxalat in Lösung dazu und bringt mit Ammoniak auf p_H 3. Nach 1stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad und 4stündigem Abkühlen wird filtriert, mit 0,1%iger Ammoniumoxalatlösung gewaschen, das Filter bei 900—1000° C 15—20 min verascht und nach dem Abkühlen der Glührückstand in einigen ml Wasser und 5 ml Salpetersäure (1 : 1) aufgenommen. Diese Fällung wird wiederholt. Die vereinigten Lösungen werden auf 50 ml aufgefüllt, 10 ml einer Aluminiumlösung (= 50 mg Al_2O_3) werden zugefügt, die Lösung mit Ammoniak neutralisiert und 2 ml Ammoniak im Überschuß zugefügt. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad erreicht man, daß sich der Niederschlag zusammenballt. Nach dem Filtrieren und Waschen mit 2%iger Ammoniumnitratlösung glüht man 20 min bei 1000° C. 10 mg der so vorbereiteten Probe werden mit 20 mg Graphit gemischt und im Gleichstrombogen (330 Volt, 12 A) zwischen Graphitelektroden abgefunkt. Die zur Analyse verwendeten Linien sind:

Cer 4222,599 A, 3256,682 A; Dysprosium 3251,260 Å, 3232,642 Å; Europium 3280,682 Å, 2906,676 A; Gadolinium 3046,480 Å, 3034,059 Å; Lanthan 3245,120 Å, 3215,813 Å; Neodym 4247,367 A, 3275,218 Å; Praseodym 4241,019 Å, 4225,327 Å; 3245,462 Å; Samarium 3262,263 A, 3306,372 A; Thorium 2870,413 A, 2837,299 Å; Yttrium 3195,615 A, 3179,418 Å; Ytterbium 3261,509 Å, 3031,110 Å, 2859,800 Å; Aluminium 3059,997 Å (als Vergleichssubstanz). K. Brodersen.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Europium in den Erzen der Seltenen Erden empfehlen D. C. Foster und H. E. Kremers[1] eine Modifikation der Methode von H. N. McCoy[2]. Die neue Arbeitsweise besteht darin, daß die salzsaure Lösung der Erden nach Passieren eines Jones-Reduktors nicht wie bei McCoy in einen Jodstandard, sondern in eine Eisen(III)-chloridlösung geführt wird, in welcher die durch Zink reduzierten Europiumsalze wieder oxydiert werden. Das erhaltene Eisen(II)-chlorid wird mit einer Dichromatlösung titriert. Andere Seltene Erden, wie Samarium und Ytterbium, welche zweiwertig auftreten können, stören hierbei nicht, da sie durch Zink nicht reduziert werden. Die Methode eignet sich zur Kontrolle eines technischen Reinigungsprozesses, die Resultate sind bei Gehalten von 2—3% Eu_2O_3 auf 1%, bei höheren Gehalten auf weniger als 0,5% reproduzierbar. — *Ausführung:* In der zu untersuchenden Probe wird zur Entfernung der durch Zink reduzierbaren Bestandteile zunächst eine Oxalatfällung der seltenen Erden vorgenommen; der Niederschlag wird dann zu den Oxyden verglüht. Man wägt eine 0,1—0,4 mÄquiv. Europium enthaltende Menge der Oxyde ein, löst in Salzsäure, verdampft bis zur Entfernung des Säureüberschusses, verdünnt mit etwa 20 ml Wasser und läßt die Lösung durch den mit 0,05 n Salzsäure vorbehandelten Jones-Reduktor (2 cm ⌀, 23 cm Höhe) fließen, der mit amalgamiertem Zink (20 mesh) gefüllt ist. Die Vorlage enthält 20 ml 0,04 n mit Salzsäure schwach angesäuerte $FeCl_3$-Lösung und ein Zu- und Ableitungsrohr für CO_2. Man wäscht den Reduktor mit 150 ml 0,05 n Salzsäure nach und titriert Vorlage und Waschflüssigkeit nach Zusatz von 4 ml konz. Salzsäure, 5 ml 85%iger Phosphorsäure und 3 Tropfen 0,3%iger Diphenylaminsulfonatlösung mit 0,04 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung.

A. Schleicher.

Die spektrophotometrische Thoriumbestimmung in Monazitsand führen Ch. V. Banks und C. H. Byrd[3] mit dem *Dinatriumsalz der 2-(2-Oxy-3,6-disulfo-1-*

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1921—1922 (1953). Lindsay Chemical Co., West Chikago, Ill. (USA).

[2] J. Amer. chem. Soc. **58**, 1577 (1936); vgl. diese Z. **113**, 127 (1938).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 416—419 (1953). Iowa State College, Ames, Iowa (USA).

naphtylazo)-phenylarsinsäure (*Thorin*) durch. — *Ausführung.* 0,2 g feingepulverte Probe werden in einem bedeckten Platintiegel mit 3 g Kaliumhydrogenfluorid zunächst bei kleiner Flamme, später 3—5 min mit voller Flamme eines MÉKER-Brenners erhitzt. Die abgekühlte Schmelze wird mit etwa 100 ml heißem Wasser in einer Platinschale ausgelaugt und mit 20 ml 48%iger Flußsäure 30 min lang digeriert. Die Fluoride werden mit Wasser in 50 ml-Zentrifugenröhren aus Lusteroid übergespült, 5—10 min scharf zentrifugiert, danach wird die überstehende Flüssigkeit vorsichtig abgezogen. Die Fluoride werden mit wenig Wasser in ein 150 ml-Becherglas gespült und mit 19 g Aluminiumnitrat·9hydrat unter Zusatz von 2,5 ml Salpetersäure durch Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen wird die Probe (unter einem Abzug) mit 20 ml Mesityloxyd (Kp 128—130° C) in einem Scheidetrichter 20 sec lang durch Schütteln extrahiert und der Vorgang nochmals wiederholt. Der Extrakt wird jetzt 3mal mit 20 ml Waschlösung (380 g kristallisiertes Aluminiumnitrat + 30 ml Salpetersäure auf 170 ml H_2O) je 20 sec lang geschüttelt, die wäßrigen Extrakte werden in einem 200 ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Eine Abnahme mit etwa 1—2 mg Thorium wird auf etwa 140 ml verdünnt, mit 20 ml 0,1%iger wäßriger Thorinlösung versetzt, der p_H-Wert mit Überchlorsäure auf 0,8 ± 0,1 eingestellt und die Lösung im 200 ml-Meßkolben aufgefüllt. Die rote Lösung wird bei 545 mμ in einer 10 mm-Küvette innerhalb 2 Std nach Reagenszusatz gegen einen parallel angesetzten Chemikalienblindansatz gemessen. Die Eichkurve wird mit Thoriumtestlösung (von 0—2 mg/200 ml) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Beleganalysen von verschiedenen Monazitsanden mit Thoriumoxydgehalten von 3,8—9,7% zeigten einen durchschnittlichen absoluten Fehler von ± 0,14%. Es werden in der Arbeit 51 Literaturhinweise für die verschiedenen Thoriumbestimmungsmethoden und die Aufschlußmethoden von Monazitsand gebracht.

Für die Thoriumbestimmung im Schwarzsand (mit 0,1—1% ThO_2) muß das vorstehende Verfahren in einigen Einzelheiten etwas abgeändert werden. CH. V. BANKS, D. W. KLINGMANN und C. H. BYRD[1] geben dafür eine Arbeitsvorschrift.

H. POHL.

Zur Bestimmung des Phosphorgehaltes von Silicatgesteinen erprobten V. FLEPS, B. SIMÓ und L. ERDEY[2] die Methode von L. ERDEY, V. FLEPS und E. BODOR (Reduktion des Phosphormolybdänsäurekomplexes mit Ascorbinsäure; noch nicht publiziert), indem die Silicate mit 2—3 ml 40%iger Flußsäure und 5 ml Salpetersäure aufgeschlossen wurden und in der Lösung die Phosphorsäure photometrisch ermittelt wurde. Man ergänzte die Lösung von 1 g des weniger als 1% P_2O_5 enthaltenden, aufgeschlossenen Gesteines auf 500 ml, versetzte 10 ml davon in einem 50 ml-Meßkolben mit 20 ml n Schwefelsäure, 5 ml 2%iger Ammoniummolybdatlösung und 10 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung, schüttelte nach jedem Flüssigkeitszusatz gut durch und füllte dann bis zur Marke auf. Nach 15 min wurde die blaue Lösung unter Anwendung des Filters S 72 im PULFRICH-Photometer gemessen. In parallelen Versuchen wurde die Phosphorsäure gravimetrisch als Ammoniumphosphormolybdat bzw. Magnesiumammoniumphosphat bestimmt. Einige dieser Niederschläge wurden aufgelöst und in der Lösung die Phosphorsäure auch photometrisch bestimmt. Zur Durchführung der Bestimmung im Mikromaßstab schloß man 0,06 g Gestein nach I. P. ALIMARIN und JA. SHESKOLSKAJA[3] auf, füllte die Lösung in einem 25 ml-Meßkolben auf und verwendete 10 ml zum Photometrieren. Die Versuche ergaben, daß die photometrische Methode an Genauigkeit der gravimetrischen gleich ist, aber bedeutend weniger Zeit erfordert. J. PLANK.

[1] Analyt. Chemistry **25**, 992—993 (1953).

[2] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 89—93 (1954) [Ungarisch]. Techn. Univ., Budapest.

[3] Zavodskaja Laborat. (Betriebslabor.) **11**, 259 (1945).

Für die colorimetrische Bestimmung von Arsen in Silicaten beschreiben H. Onishi und E. B. Sandell[1] ein Verfahren, bei welchem das Silicat nach dem alkalischen Aufschluß mit Wasser ausgezogen, der in der wäßrigen Lösung entwickelte Arsenwasserstoff in Jodlösung eingeleitet und das dabei gebildete Arsenat nach Zusatz von Molybdat und Bisulfit photometrisch bestimmt wird. Arsengehalte unter 0,02‰ können auf diese Art mit zufriedenstellender Genauigkeit bestimmt werden. — *Ausführung.* 0,5 g der Probe werden im Nickeltiegel mit Ätznatron, gegebenenfalls unter Zusatz von Na_2O_2 aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen wird mit 8 ml H_2O aufgenommen, erwärmt, filtriert und 10mal mit je 1—2 ml Wasser gewaschen. Das Volumen soll dann nicht mehr als 25 ml betragen. Nach Zugabe von 11 ml Salzsäure, wobei eine Ausscheidung von SiO_2 vernachlässigt werden kann, gibt man 2 ml 15%ige Kaliumjodidlösung, und 1 ml Zinn(II)-chloridlösung (40 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 100 ml konz. Salzsäure) hinzu und läßt 15—30 min stehen. Das spitz zulaufende Absorptionsgefäß (Zeichnung im Original) wird mit 1,0 ml Jodjodkaliumlösung (0,25 g Jod + 0,4 g KJ zu 100 ml gelöst) und 0,2 ml 0,5 n Natriumhydrogencarbonatlösung gefüllt. Nachdem man in das Entwicklungsgefäß 2,0 g arsenfreies Zink (20—30 mesh) gegeben hat, setzt man die Apparatur sofort zusammen und läßt die Gasentwicklung ½ Std ohne Erhitzen vor sich gehen. Nach Beendigung fügt man zur Absorptionslösung 5 ml des Molybdatreagenses, 1 Tropfen 5%ige Natriummetabisulfitlösung und mischt, wobei die Jodfarbe verschwinden soll. Dann wird die Lösung 15 min auf 95—100° C erhitzt, in einen 10 ml-Maßkolben gegeben und mit H_2O zur Marke aufgefüllt. Die Lösung wird dann bei 840 mμ gegen eine gleichbehandelte Lösung der Reagenzien gemessen. Die Eichkurve wird mit bekannten As-Mengen ebenso aufgenommen. — *Molybdatreagens:* Man löst 1,0 g Ammoniummolybdat in 10 ml H_2O und versetzt mit 90 ml 6 n Schwefelsäure. Diese Lösung wird unmittelbar vor der Verwendung mit einer zweiten Lösung von 0,15 g Hydrazinsulfat in 100 ml Wasser vermischt. G. Denk.

Das oxydisch gebundene Antimon in Mineralien bestimmt P. de Vadder[2] durch Behandlung mit einer Lösung von Weinsäure und Kaliumtartrat, wobei nur das Oxyd, nicht aber das Sulfid gelöst wird. — *Ausführung.* Zu 0,5 g der fein gepulverten Probe gibt man 50 ml Weinsäurelösung (500 g/l) und 5 g Kaliumhydrogentartrat, hält 2 Std in gelindem Sieden, filtriert, wäscht erst mit heißer 10%iger Weinsäurelösung und anschließend mit Wasser, bis das Volumen 250 ml beträgt. Dann versetzt man mit 75 ml Salzsäure (D 1,19), leitet in der Wärme 1 Std Schwefelwasserstoffgas ein, filtriert und wäscht mit H_2S-Wasser, welches im Liter 50 ml Salzsäure (D 1,19) enthält. — Bei Gegenwart von Arsen löst man den Sulfidniederschlag in heißer konz. Salzsäure, erwärmt zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs mehrere Stunden auf höchstens 60° C (Prüfen mit Bleicarbonatpapier), gibt 10 ml Weinsaurelösung zu, filtriert und wäscht 6mal mit 10%iger Salzsäure. Liegt viel Sb vor, dann werden nochmal 10 ml der Weinsäurelösung hinzugefügt. Man versetzt die Lösung dann mit so viel Ammoniak (D 0,925), daß Lackmuspapier gerade blau wird, säuert mit 10%iger Salzsäure wieder schwach an, gibt Natriumhydrogencarbonat zu, bis ein Teil davon ungelöst bleibt und titriert mit Jodlösung. Ist kein Arsen anwesend, so wird der Antimonsulfidniederschlag in 40 ml konz. Schwefelsäure gelöst und gekocht, bis die Lösung farblos ist. Nach dem Abkühlen gibt man 200 ml Wasser, 50 ml Salzsäure (D 1,19) und 3 Tropfen einer 1%igen Helianthinlösung hinzu und titriert mit $KBrO_3$- oder $KMnO_4$-Lösung, wobei die Maßflüssigkeit gegen Ende sehr langsam unter gutem Umschütteln zugesetzt werden muß. G. Denk.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 34—40. Univ. Minneapolis, Minn. (USA).

[2] Chim. analytique **35**, 248—250 (1953). Société Minerais et Métaux.

Zur Bestimmung des Schwefels in Mineralien und Schlacken verallgemeinern R. Boulin, R. Desguin und E. Jaudon[1] die Methode von C. J. B. Fincham und F. D. Richardson[2]. Der Schwefel wird bei etwa 1400° C im CO_2-Strom als SO_2 ausgetrieben, das SO_2-haltige Gas wird in saure Jodidlösung eingeleitet und die Lösung dann mit Kaliumjodat titriert. Um die Reaktionsmasse porös zu halten und um P_2O_5 zu binden, wird schwefelfreies Magnesiumoxyd zugesetzt, außerdem eine kleine Menge Gußeisen, mit geringem, aber bekanntem Schwefelgehalt und hohem Kohlenstoffgehalt, wodurch die Zersetzung der Sulfate beschleunigt wird. Statt Gußeisen kann auch Graphit verwendet werden. — *Ausführung.* Das Gemisch aus 0,2—1 g der Probe, der doppelten Gewichtsmenge MgO und 50—100 mg Gußeisen wird im Schiffchen in den 1350—1420° C heißen Ofen gebracht und CO_2 mit 0,2—0,3 l/min darübergeleitet. Das entweichende Gas läßt man in die Absorptionsflüssigkeit strömen, die durch beständige Zugabe von 0,0125 n KJO_3-Lösung gerade immer blau gehalten wird (1 ml 0,0125 n KJO_3-Lösung entspricht 0,200 mg S). Die Bestimmung ist in 10 min beendet. — Die Absorptionsflüssigkeit besteht aus 100 ml einer Lösung von 1 Liter Wasser und 15 ml Salzsäure, 1 ml 3%iger Kaliumjodidlösung und 1 ml 2%iger Stärkelösung. G. Denk.

Technische Analyse von Chromerzen. Auf Grund einer achtjährigen systematischen Beobachtung der Analyse von Chromerzen macht W. H. Hartford[3] folgende Abänderungsvorschläge für das übliche Analysenverfahren, um den Chromgehalt möglichst exakt zu ermitteln: Nach dem Aufschluß mit Natriumperoxyd wird mit Wasser aufgenommen und etwa 20 min lang gekocht. Nur dann wird das gesamte Chromat gelöst und gleichzeitig das Mangan als MnO_2 abgeschieden. Anschließend wird mit Schwefelsäure (1 : 1) neutralisiert, noch 30 ml Überschuß davon zugegeben, mit 2 ml Permanganatlösung die Oxydation des Chroms vervollständigt, mit 10 ml Salzsäure versetzt und 5 min gekocht. Die Lösung zeigt dann keine Opalescenz mehr durch Braunstein. — Die direkte Titration des Chromats mit Eisen(II)-salzen wird durch mehr als 0,2—0,3% Vanadin gestört. — *Zur Eisenbestimmung* wird im Nickeltiegel mit Na_2O_2 aufgeschlossen, durch Zugabe von Ammoniumsulfat das Nickel komplex in Lösung gehalten, das Eisenoxydhydrat nach der Filtration mit Salzsäure gelöst und mit $SnCl_2$ reduziert. Das überschüssige Zinnchlorid wird mit $HgCl_2$ oxydiert und das Eisen mit Dichromat gegen Diphenylamin als Indicator titriert. — *Um Aluminium und Magnesium zu bestimmen*, werden 0,5 g des Erzes in Überchlorsäure bei Siedetemperatur gelöst, wozu etwa 6 Std erforderlich sind. Nach dem Verdünnen wird in einen 500 ml-Meßkolben filtriert und 100 ml davon werden zur Analyse verwendet. Man fügt 1 ml Schwefelsäure (1 : 1) hinzu und elektrolysiert mit einer Quecksilberkathode, bis die Lösung eisenfrei ist. Dann wird auf 60° C erhitzt, 20 ml einer 5%igen Oxinlösung in 2 n Essigsäure werden hinzugegeben und dann langsam mit 50 ml einer gesättigten Ammoniumacetatlösung versetzt. Das ausgeschiedene Aluminiumoxinat wird nach 3 Std durch einen Filtertiegel filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen und 1 Std bei 130—140° C getrocknet. Das Magnesium kann im Filtrat bestimmt werden, nachdem das überschüssige Oxin durch Abrauchen mit HNO_3 und H_2SO_4 zerstört ist. Man nimmt dann mit Wasser auf, erhitzt auf 70° C und stellt mit Natronlauge den p_H-Wert 10 ein. Man kann Mg aber auch in einer eigenen Probe bestimmen, dann muß das Aluminium vorher mit Ammoniak ausgefällt werden. Zur Abscheidung des Magnesiums läßt man langsam 10 ml einer 2%igen alkoholischen Oxinlösung zufließen, filtriert nach ½ Std, wäscht mit heißer Ammoniaklösung (1 : 100) und trocknet 1 Std bei 160° C. G. Denk.

[1] Chim. analytique **36**, 123—125 (1954). IRSID, Saint-Germain-en-Laye (Frankr.)

[2] J. Iron Steel Inst. **172**, 53 (1952).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 290—296 (1953). Mutual Chemical Co. of America, Baltimore, Md. (USA).

Für die quantitative Bestimmung des Wolframs in Mineralien, welche auf gravimetrischem Wege besonders lange Zeit erfordert, schlägt A. DE SOUSA[1] eine indirekte Titrationsmethode vor. Das Wolfram wird mit gesättigter Calciumchloridlösung als Calciumwolframat gefällt, der Niederschlag mit Salzsäure zersetzt und das *Calcium im Filtrat mit Komplexon III-lösung* titriert. Die direkte Wägung des Calciumwolframats ist nicht möglich, da der Niederschlag auch nach 12stündigem Trocknen bei 100° C noch kein konstantes Gewicht erreicht hat. *Arbeitsvorschrift.* 1 g des feingepulverten Minerals wird in einem Platintiegel mit 7—8 g einer Mischung von wasserfreiem Natrium- und Kaliumcarbonat geschmolzen. Man löst die Schmelze in siedendem Wasser, filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn mit heißem Wasser. Das Filtrat, in dem sich das Natriumwolframat befindet, soll etwa 200 ml betragen. Es wird durch Zugabe von Salzsäure auf p_H 8—9 gebracht und in der Siedehitze mit 20—25 ml einer heißen gesättigten Calciumchloridlösung versetzt. Nach 2—3 min läßt man erkalten und filtriert den Niederschlag ab, den man nochmals mit heißem Wasser wäscht. Das Filter mit dem Niederschlag wird in einem Becherglas mit 20—25 ml Salzsäure (1:1) zum Sieden erhitzt. Dadurch wird Wolframsäure gefällt, nach dem Filtrieren und Waschen bis zur Chloridfreiheit befindet sich alles Calcium im Filtrat, das etwa 200 ml einnehmen soll. Man gibt Ammoniak hinzu, bis der p_H-Wert etwa 12—13 beträgt, versetzt mit einigen ml Murexidlösung (0,5 g Indicator in 100 ml kochendem Wasser gelöst) und titriert die stark rote Lösung mit 0,1 m Komplexon III-lösung bis zum Farbumschlag nach blauviolett. 1 ml Komplexonlösung entspricht 18,379 mg W oder 23,187 mg WO_3. Die Dauer der Bestimmung ist 3 bis 4 Std. Der Fehler der Methode beträgt wenigerals 0,5% bei WO_3-Gehalten von 10—25%, und etwa 0,1% bei WO_3-Gehalten von 25—70%. BARBARA GRÜTTNER.

Für die Bestimmung von Eisen in Erzen, Schlacken und Schmelzflüssen werden von der *British Iron and Steel Research Association*[2] zwei volumetrische Methoden auf ihre Brauchbarkeit hin untersucht, nämlich die Reduktion von Fe^{III} zu Fe^{II} mit $SnCl_2$ oder mit H_2S. Die anschließende Titration erfolgt mit Dichromat gegen Diphenylaminsulfonat als Indicator. Die Reduktion mit $SnCl_2$ liefert auch bei geringen Gehalten an Fe, z. B. unter 1%, gute Werte, wenn reine Eisenlösungen vorliegen. Pt, Mo, Cu, V und viel Phosphat oder Nitrat stören. Die einfache Reduktion mit H_2S ergibt gute Werte, wenn keine größeren Mengen Phosphat, Nitrat, Fluorid oder Chlorid anwesend sind. Die drei letzten können durch Abrauchen mit Schwefelsäure oder Perchlorsäure entfernt werden. — Durch die Färbung, die Fe^{II} mit Thioglykolsäure in einer ammoniakalischen Citratlösung liefert, kann Eisen bei Gehalten unter 1%, auch durch Messung der Lichtabsorption bestimmt werden. G. DENK.

Die spektrophotometrische Kobaltbestimmung in Erzen als Kobaltsulfat beschreibt J. GAGNON[3]. Die $CoSO_4$-Lösung besitzt bei 505 mμ ein Absorptionsmaximum, während in diesem Gebiet die Absorptionsminima von Kupfer- und Nickellösung liegen. Schwefel-, Salpeter-, Phosphor-, Wein-, Citronen- oder Borsäure beeinflussen die Kobaltabsorption nicht. Bis zu 5% Salzsäure sind auch unschädlich, höhere Gehalte bewirken Blaufärbung. Das LAMBERT-BEERsche Gesetz ist bis 300 mg Co/100 ml erfüllt. Folgende Metalle stören nicht: As, Sb, Mg, Al, Ca, Zn, Cd, Na, K, Ti. — Mn kann bis zu 50 mg/100 ml, W und Ni können bis 30 mg/100 ml anwesend sein. Geringe Mengen Mo werden durch Thiosulfat ausgefällt,

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 9, 309—313 (1953). Institut Supérieur Technique, Lissabon (Portugal).

[2] Metallurgia (Manchester) **49**, 106 (1954).

[3] Chemist-Analyst **43**, 15—16 (1954). Deptm. of Mines, Quebec (Canada).

größere Mengen müssen vorher mit Schwefelwasserstoff entfernt werden. Cr und V stören, sie sind aber in Kobalterzen selten vorhanden. Bis 400 mg Fe/100 ml werden durch die Zugabe von Thiosulfat und Phosphat maskiert. Die Analysen von Erzen und anderen Proben mit Kobaltgehalten von 0,4 –23% Co stimmten gut mit den Sollwerten überein. *Ausführung:* Eine Einwaage mit 8—150 mg Co wird durch konz. Salpeter-, Salz- oder Schwefelsäure gelöst und anschließend abgeraucht. Man löst den Rückstand in 50 ml Wasser, versetzt mit 10 ml 50%iger Natriumthiosulfatlösung (20 ml hiervon reduzieren 1 g Fe oder fällen 1 g Kupfer als CuS) und 10 ml 10%iger $Na_3PO_4 \cdot 12\,H_2O$-Lösung (1 g Fe wird von 45 ml dieser Lösung komplex gebunden) und hält 15 min in schwachem Sieden, um das Kupfer zu fällen und das Eisen zu reduzieren. Man füllt nach dem Abkühlen auf 20° C in einem 100 ml-Meßkolben zur Marke auf, filtriert partiell und bestimmt im Filtrat die Absorption bei 520 mμ gegen einen Blindwert und entsprechende Schichtdicke. Die Eichkurve wird mit Kobalttestlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. H. Pohl.

Bodenuntersuchung. *Für die* p_H*-Bestimmung im Boden mit der Glaselektrode* beschreiben N. Trinder, F. W. Handley und E. M. Drummond[1] eine modifizierte Meßzelle (Abbildung im Original). Die eine Halbzelle besteht aus einer stiftartigen Kalomelelektrode in gesättigter KCl-Lösung, deren Spitze in festem KCl steckt. Die Verbindung zur Glaselektrode ist durch eine Sinterglasscheibe hergestellt, hinter der sich ein Agarstopfen in gesättigter KCl-Lösung befindet. Die zu messende Flüssigkeit wird durch einen seitlichen Ansatzrichter in die Glaselektrodenhalbzelle gefüllt. Nach der Messung kann die Lösung unten abgelassen werden. 300 Bestimmungen können an einem Tage durchgeführt werden. Erst nach 30000 Bestimmungen muß der Apparat gereinigt, die KCl-Lösung und der Agarabschluß erneuert werden.

Zu einer einfachen Wasserbestimmung im Boden, die auf dem Felde durchgeführt werden kann, hat G. W. Dimbleby[2] poröse Stifte von 11 cm Länge und 8 mm Durchmesser (Material: Kieselgur aus Berkefeld-Filtern), die mit einer Millimetereinteilung versehen sind, benutzt. Der bleistiftartige Stab, von dem 15 mm eine Oberfläche von 2 cm² haben und der mit Kresolrot leicht angefärbt und schwach angesäuert ist, wird mit der Spitze 1 Std in den Boden gesteckt. Die Feuchtigkeit des Bodens wird durch die Capillarität des Stiftes angezogen und an der Millimetereinteilung des Stiftes durch den Farbumschlag sichtbar. Die Ablesung der Länge der Befeuchtung in Abständen von 5 min ergibt für jeden Wassergehalt eines Bodens eine charakteristische Kurve der allgemeinen Formulierung $D^n = kT$, wobei n und k konstante Zahlen sind, D die Länge der Befeuchtung und T die Zeit der Ablesung ist. Die Kurve ist für Lehmboden anders als für Sand und muß praktisch für jede Bodenart neu aufgestellt werden. Man erhält mit der Methode Vergleichswerte innerhalb ein und derselben Bodenart.

Titrimetrische und colorimetrische Kohlenstoffbestimmungsmethoden im Boden. [1. „Lichterfelder Methode" von F. Alten, B. Wandrowsky und E. Knippenberg[3], 2. Methode von E. Rauterberg und F. Kremkus[4] und 3. Methode von H. Wester-

[1] Analyst (London) **79**, 242 –243 (1954). Elswick Hall, Newcastle-upon-Tyne (England).

[2] Plant a. Soil (The Hague) **5**, 143—154 (1954). Univ. Oxford (England).

[3] Ergebn. Agriculturchemie, Bd. IV, 66 (1935).

[4] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **54**, 240 (1951); vgl. diese Z. **137**, 236 (1952/53).

HOFF[1]] werden von U. SPRINGER und J. KLEE[2] mit einem Verbrennungsstandardverfahren verglichen. Dabei wird festgestellt, daß durch die Erhöhung der beim WESTERHOFF-Verfahren benutzten Schwefelsäurekonzentration von 44,5% auf 56,5% Werte erhalten werden, die besonders auch bei Bodentypen mit schwer oxydierbaren Humusformen den Werten des Standardverfahrens besser entsprechen als die Werte nach der Lichterfelder Methode und nach der Methode von RAUTERBERG und KREMKUS. Das ebenfalls geprüfte Verfahren nach A. WALKLEY, I. BLACK und ARMSTRONG[3] ergibt eine starke Abhängigkeit der Werte vom Verhältnis C-Menge : Chromsäure. Der willkürlich gewählte Faktor 4 erfordert je nach Humusform eine Korrektur. — Die Verf. schlagen schließlich folgende Arbeitsweise vor: Man versetzt 1—5 g der Probe von 0,25 mm Korngröße mit 20 ml 2 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung, gibt unter Schütteln 26 ml konz. Schwefelsäure (genau gemessen) zu und erhält 10 min lang im leichten Sieden. Notfalls gibt man noch festes $K_2Cr_2O_7$ (genau gewogen) zu. Nach dem Abkühlen füllt man auf 200 ml auf, entnimmt 10 ml der klaren überstehenden Flüssigkeit, gibt 25 ml 0,1 n $FeSO_4$-Lösung zu und titriert nach Zusatz von Phosphorsäure mit 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung unter Verwendung von Diphenylaminsulfosäure als Indicator zurück. Gleichzeitig wird ein Blindversuch mit den Reagenzien angestellt. 1 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung entspricht 0,516 mg Humus. W. GRÜTZ.

Einige Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure werden von L. GACHON[4] in einer ausführlichen Arbeit besonders im Hinblick auf die *Analyse von Böden und Pflanzen* kritisch untersucht. Der Vorzug wird der Titration des mit Lauge aus dem Molybdatniederschlag freigesetzten Ammoniaks gegeben, nach einer Methode, ähnlich der von L. MAUME, J. DULAC und A. BOUAT[5]. *Ausführung.* Zu 10 ml der Analysenlösung gibt man 10 ml einer Lösung, die im Liter 250 ml Salpetersäure (D 1,33) und 32 ml Schwefelsäure (D 1,83) enthält. Man erhitzt zum beginnenden Sieden, fügt 20 ml Molybdatreagens (siehe unten) hinzu, läßt unter gelegentlichem Umrühren stehen, filtriert am nächsten Tag, wäscht mit Wasser und spült mit etwas Alkohol nach. Der Niederschlag wird mit 2—3 ml Natronlauge destilliert, das entweichende Ammoniak in Wasser, welches mit Methylrot versetzt ist, aufgefangen und unter Ausschluß von CO_2 mit 0,0143 n Salzsäure titriert (mg P_2O_5 ≈ 0,305 ml Salzsäure). Es empfiehlt sich, mit den Reagenzien einen Blindwert zu bestimmen. Zur *Darstellung des Molybdatreagenses* werden 170 g Ammoniummolybdat in 2 l kochenden Wassers gelöst und nach dem Abkühlen unter Rühren in eine Mischung aus 250 g $(NH_4)_2SO_4$ und 2,3 l Salpetersäure (D 1,38) gegossen. Man verdünnt auf 5 l und filtriert nach 2 Tagen. — Die Analyse von Citronensäureextrakten der Böden wird durch Citronensäure, Kieselsäure und gelöstes organisches Material praktisch nicht gestört. Beim Veraschen von Pflanzen muß die Temperatur langsam im Laufe von 2½ Std auf 520—540° C gesteigert werden. Die Asche ist dann leicht mit Salpetersäure extrahierbar. G. DENK.

Das verfügbare Phosphat des Bodens bestimmen J. MØLLER und T. MOGENSEN[6] *mit Hilfe des Ionenaustausches* durch einen synthetischen Zeolithen. Dieser wird aus

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **56**, 49 (1952); vgl. diese Z. **139**, 384 (1953).

[2] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **64**, 1—26 (1954). Bayerische Landesanst. f. Pflanzenbau und Pflanzenschutz München.

[3] Soil Sci. **37**, 29 (1934).

[4] Ann. agronom., Sér. A, **5**, 259—283 (1954). Stat. d'Agronom., Clermont-Ferrand (Frankreich).

[5] Ann. École nat. Agric. Montpellier **23**, 1 (1934).

[6] Soil Sci. **76**, 297—306 (1953). Danish Heath Soc. Lab., Kopenhagen.

Lösungen von Natriumsilicat (Na_2SiO_3) und Aluminiumsulfat hergestellt (Vorschrift im Original), und seine Kapazität wird mit Hilfe einer bekannten Phosphatlösung ermittelt. Beim Schütteln des Bodens mit dem Zeolithen spielt sich etwa folgender Vorgang ab: $6\,NaZ + Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3\,CaZ_2 + 2\,Na_3PO_4$. Das in Lösung gegangene Phosphat wird photometrisch über Phosphomolybdänblau ermittelt[1]. — *Vorschrift.* 10 g lufttrockener, durch ein 2 mm-Sieb gesiebter Boden werden in einer ½ l-Flasche mit 10 g Zeolith und 250 ml Wasser in einer Wagnerschen Schüttelapparatur 6 Std lang geschüttelt. Nach dem Stehen über Nacht wird die Flüssigkeit abdekantiert. Etwa 100 ml werden nach Zusatz von 10—20 Tropfen konz. Salzsäure und nach 15—30 min langem Stehen 5—10 min lang bei 3000 U/min zentrifugiert. Etwaige Färbung der Lösung muß entweder durch Kochen mit H_2O_2 zerstört oder bei geeignetem Colorimeter kompensiert werden. Die Anfärbung von 10 ml zentrifugierter Flüssigkeit geschieht nach E. Truog und A. H. Meyer[1]. Die gefundene Phosphatkonzentration in Milligramm PO_4/l wird „Phosphatwert" genannt und ist ein Maß für die verfügbare Menge Phosphorsäure im Boden.

R. Klement.

Zur Bestimmung von Arsenspuren in Böden verwendet H. Almond[2] das Gutzeitsche Verfahren. Die Probe wird durch Schmelzen mit KOH aufgeschlossen. In der salzsauren Lösung entwickelt man mit Zink Wasserstoff, leitet das entweichende Gas über Glaswolle, die mit Bleiacetatlösung getränkt ist, um H_2S zu absorbieren und läßt dann das Gas auf ein mit $HgCl_2$-Lösung getränktes Papier einwirken. Bei Anwesenheit von Arsen entsteht ein gelber Fleck, aus dessen Intensität man auf die As-Menge schließen kann. Die Bestimmung, mit der noch 5 Teile Arsenik je Million Teile Probe erfaßt werden können, dauert etwa 90 min. — *Ausführung.* Im Nickeltiegel erhitzt man 0,1 g der fein pulverisierten Bodenprobe mit 0,5 g KOH und 5 Tropfen Wasser bis das Wasser verdampft ist und schmelzt dann 2 min. Nach dem Abkühlen nimmt man mit 3 ml Wasser auf, gibt in einen 10 ml-Meßzylinder, spült den Tiegel mit 3 ml konz. Salzsäure aus und verdünnt auf 10 ml. 2 ml davon bringt man in ein Reagensglas, versetzt mit 2 ml konz. Salzsäure und 0,5 ml einer 10%igen $SnCl_2$-Lösung, verdünnt auf 10 ml, fügt 2—4 g Zink hinzu und schließt das Reagensglas rasch an die Gutzeitsche Apparatur an. Man läßt 1 Std stehen und vergleicht dann den Fleck auf dem $HgCl_2$-Papier mit Testflecken. Wenn mehr als 2000 Teile Arsenik je Million vorhanden sind, wird die Bestimmung mit kleinerer Einwaage wiederholt. — Zur Herstellung der Testflecke bringt man eine Aufschlämmung von verschiedenen Mengen Chromgelb auf Filtrierpapier. Dann erzeugt man nach der oben beschriebenen Methode Flecken auf $HgCl_2$-Papier mit 1, 2, 4, 10, 20 und 40 µg von Arsenik und sucht nun die Flecken von Chromgelb aus, die jeweils mit denen aus $HgCl_2$ und den bekannten Mengen As in der Farbintensität übereinstimmen. Bei 0,1 g Bodenprobe entsprechen die Testflecke 50, 100, 200, 500, 1000 und 2000 Teile Arsenik je Million.

G. Denk.

Eine Schnellmethode zur Molybdänbestimmung in Böden gibt J. L. Grigg[3] an. Die übliche Methode der Extraktion mit Diäthyläther benötigt 8—9 Std zur Molybdänbestimmung, während die hier vorgeschlagene Methode nur 3 Std dauert. Man verascht 5 g getrockneten Boden bei 450° C, raucht mit Flußsäure ab, um Kieselsäure zu vertreiben, löst den Rückstand in Salzsäure, filtriert und dampft zur Trockne ein. Man löst wiederum in 5 ml konstant siedender Salzsäure und 1 ml 72%iger Perchlorsäure, dampft zweimal zur Trockne ein und entfernt so das

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **1**, 136 (1928); vgl. diese Z. **80**, 302 (1930).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1766—1767 (1953). U. S. Geolog. Survey, Washington.

[3] Analyst (London) **78**, 470—473 (1953). Rukuhia Soil Res. Stat., Hamilton (Neu Seeland).

störende Chrom als Chromylchlorid. Mit 5 ml Salzsäure und möglichst wenig Wasser bringt man den Rückstand in einen 32 ml-Meßzylinder, gibt 5 ml 5%ige NaF-Lösung, 1,5 ml 20%ige KSCN-Lösung und 3 ml 40%ige $SnCl_2$-Lösung in Salzsäure (1 — 9) dazu und verdünnt auf 32 ml. Nach dem Zufügen von 10 ml Isoamylalkohol schüttelt man und läßt alles 20 min bei 25° C im Wasserbad stehen. (Durch die Zugabe von NaF wird die Störung durch Titan umgangen, da sich ein nicht extrahierbarer Fluorotitankomplex bildet.) Nach dem Entfernen der wäßrigen Phase schüttelt man die alkoholische Phase mit 25 ml 1 : 25 verdünnter 40%iger $SnCl_2$-Lösung und wartet bei 25° C bis die Eisenfarbe verschwunden ist. (Dabei wird auch Vanadin reduziert und stört die Molybdänbestimmung nicht mehr.) Diese Operation wird wiederholt und nach dem Abtrennen der wäßrigen Phase die alkoholische Phase filtriert. Man mißt schließlich die Extinktion in einer 50 mm Mikroküvette bei 465 mμ. Diese Methode bestimmt das gesamte vorhandene Molybdän.

Das *nutzbare Molybdän* im Boden bestimmt man folgendermaßen: 25 g lufttrockener Boden werden mit 250 ml Pufferlösung (498 g Ammoniumoxalat und 252,1 g Oxalsäure auf 20 Liter) bei 25° C über Nacht extrahiert. Nach dem Filtrieren dampft man einen aliquoten Teil des Filtrates ein, erhitzt den Rückstand 3—4 Std lang auf 450° C und geht weiter wie oben beschrieben vor. K. Brodersen.

Die Eisenbestimmung bei Bodenuntersuchungen kann, wie von K. L. Cheng, R. H. Bray und T. Kurtz[1] berichtet wird, komplexometrisch (mit Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetr acetat) unter Verwendung von Tiron oder Salicylsäure als Indicator durchgeführt werden, wobei Ca, Mg, Mn, Zn, Ti, sowie Al und Cu in Mengen, wie sie normalerweise in Böden vorkommen, nicht stören; lediglich ein abnorm hoher Phosphatgehalt beeinträchtigt die Genauigkeit. Nickel, Antimon, Blei und Zinn, welche im gleichen p_H-Bereich wie Eisen ebenfalls mehr oder weniger stabile Komplexe mit Komplexon bilden, sind in Bodenproben selten in Mengen zu finden, die eine Störung verursachen könnten. — *Arbeitsvorschrift*: 2 g der gepulverten Bodenprobe (< 200 mesh) werden mit 15 ml konz. Perchlorsäure mehrere Stunden erhitzt, bis die Lösung klar ist. Man läßt 20 min stehen und dampft dann bis fast zur Trockene ein. Nach Zusatz von 5 ml Salzsäure (1 : 1) und 10 ml Wasser filtriert man in einen 100 ml-Meßkolben, wäscht das Filter mit heißer 0,1 n Salzsäure aus und füllt nach dem Abkühlen zur Marke auf. Der Aufschluß der Bodenprobe kann auch durch eine Sodaschmelze erfolgen. Die Titerstellung der Komplexonlösung (4 g l) wird wie folgt durchgeführt: 10 ml Standardeisenlösung (10 mg Fe) werden in einem Becherglas auf etwa 30 ml verdünnt. Nachdem mit Hilfe von Essigsäure und Natriumacetat der p_H-Wert, auf 2—3 eingestellt wurde gibt man 5 Tropfen der Indicatorlösung (5 g Dinatrium-1,2-dioxybenzol-3,5-disulfonat gelöst in 100 ml Wasser oder 1 g Salicylsäure gelöst in 100 ml Äthylalkohol) und einige Kriställchen Ammoniumpersulfat zu, mischt und titriert sofort mit der Komplexonlösung bis zum Farbumschlag blau-gelb bei Tiron oder purpurrot-gelb bis farblos bei Salicylsäure. Vom Filtrat der aufgeschlossenen Bodenprobe pipettiert man einen aliquoten Teil (3—20 mg Fe) in ein Becherglas und verfährt wie bei der Titerstellung, der Zusatz von Persulfat kann jedoch unterbleiben. H. Schmidt.

Für die Bestimmung von Kobaltspuren im Boden empfiehlt H. Almond[2] eine einfache *colorimetrische Feldmethode*, die darauf beruht, daß sich die blaßrote Kobaltverbindung mit 2-Nitroso-1-naphthol mittels Tetrachlorkohlenstoff ausschütteln läßt. Die Färbung folgt dem Beerschen Gesetz. Man arbeitet bei p_H 6,5, da Eisen

[1] Analyt. Chemistry **25**, 347—348 (1953). Univ. of Illinois, Urbana, Ill. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **25**, 166—167 (1953). Geol. Survey., Dptm. Inter., Washington.

dann nicht stört. Störungen durch Ni und Cu werden durch Schütteln der organischen Phase mit KCN-Lösung beseitigt. 0,1 g Boden werden mit 0,5 g Kaliumhydrogensulfat in einer Glasröhre 5 min geschmolzen und die Schmelze so geschüttelt, daß sie in dünner Schicht an der Gefäßwand fest wird. Nach Abkühlen wird mit n Salzsäure auf 5 ml aufgefüllt und im Wasserbad wieder erwärmt, bis die Schmelze sich von der Glaswand löst. Dann wird auf 10 ml mit Wasser aufgefüllt, gemischt und ½ Std stehen gelassen. 2 ml der überstehenden Flüssigkeit werden mit 1 ml 10%iger Ammoniumcitratlösung versetzt, mit Boratpufferlösung (19 g Borax + 10 ml konz. NH_3-Lösung im Liter) auf ungefähr $p_H = 6{,}5$ eingestellt (Phenolrot) und die Lösung im Scheidetrichter mit 3 ml 0,01%iger 2-Nitroso-1-naphthollösung und 1 ml CCl_4 60 sec geschüttelt. Der Extrakt wird dann mit 10 ml Wasser und 1 Tropfen 10%iger KCN-Lösung geschüttelt, worauf man die Färbung mit der von Standardlösungen vergleicht. Die Färbung hält sich über eine Woche stabil. In 0,1 g Boden kann 0,001‰ Kobalt bestimmt werden (Genauigkeit ± 30%). Eine Person kann mehr als 40 Proben täglich verarbeiten. W. Grütz.

Für die Bestimmung kleiner Mengen Sauerstoff in Gasen, wäßrigen oder nicht wäßrigen Flüssigkeiten (z. B. Petroleum) verbesserten F. R. Brooks, M. Dimbat, R. S. Treseder und L. Lykken[1] das Verfahren von K. Uhrig, F. M. Roberts und H. Levin[2], bei welchem der Sauerstoff in Gegenwart von ammoniakalischer Ammoniumchloridlösung auf metallisches Kupfer einwirkt. Während Uhrig u. Mitarb. das in Lösung gegangene Kupfer jodometrisch bestimmen, verwenden Brooks u. Mitarb. die colorimetrische Bestimmung mit Diäthylthiocarbaminat. Die große Empfindlichkeit dieser Methode sowie Verbesserungen an der Originalapparatur bringen es mit sich, daß nach der neuen Arbeitsweise Sauerstoffgehalte im Bereich von 0,003—2% in nur 150 ml Gasprobe auf etwa 5% genau bestimmt werden können. Aus Lösungen wird der Sauerstoff durch einen Stickstoffstrom ausgetrieben und kann dann wie vor bestimmt werden. Apparat und Arbeitsweise sind im Original sehr genau beschrieben. H. Kurtenacker.

Die Bestimmung des Gesamtgehaltes an flüssigen Kohlenwasserstoffen in Kokereigasen kann nach W. Ohme[3] mit dem *Interferometer* erfolgen. Es werden alle flüssigen C_5- und höheren Kohlenwasserstoffe erfaßt. Ihre Trennung voneinander gelingt aber nicht. Man mißt einerseits die Brechungszahl des Gesamtgases, andererseits die Brechungszahl des durch ein Rohr mit Aktivkohle geleiteten Gases. Die Differenz entspricht den flüssigen Kohlenwasserstoffen (Benzol usw.). Für die Auswertung der Meßdaten ist die Kenntnis des durchschnittlichen Molekulargewichtes und der durchschnittlichen Brechungszahl des Gasgemisches erforderlich. Methoden zur Bestimmung dieser Werte werden beschrieben.

H. Kurtenacker.

Eine chemische Methode zur Bestimmung der endständigen Aminogruppen in Polyamiden haben H. Zahn und P. Rathgeber[4] ausgearbeitet. Sie beruht auf der zuerst von F. Sanger[5] auf Proteine angewandten *Umsetzung der H_2N-Gruppen mit 2,4-Dinitrofluorbenzol*, bei der ein H-Atom der Aminogruppe durch einen

[1] Analyt. Chemistry **24**, 520—524 (1952). Shell Developement Co., Emeryville, Calif. (USA).

[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 31 (1945); siehe auch H. W. Deinum und J. W. Dam: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 353 (1949); vgl. diese Z. **131**, 289 (1950).

[3] Erdöl u. Kohle **7**, 73—77 (1954). Hoesch, Bergwerks-AG., Dortmund.

[4] Melliand Textilber. **34**, 749—752 (1953). Univ. Heidelberg.

[5] Biochemic. J. **39**, 507 (1945).

Dinitrophenylrest ersetzt wird und daneben Fluorwasserstoff entsteht, den man mit Hydrogencarbonat neutralisiert. Dieselbe Reaktion läßt sich, wie die Verf. fanden, mit synthetischen Polyamiden (Nylon, Perlon) durchführen, und zwar quantitativ. Löst man die Reaktionsprodukte in Propargylalkohol, so kann man die durch die Dinitrophenylreste bewirkte Gelbfärbung, die dem LAMBERT-BEERschen Gesetz folgt, messen und damit den Gehalt an endständigen H_2N-Gruppen bestimmen. Da die Gelbfärbung nur von den Dinitrophenylgruppen herrührt, kann man sich Eichgeraden mit den monomeren Grundbausteinen der Polyamide aufstellen, z. B. mit ε-Aminocapronsäure. — *Ausführung.* 1 g Polyamid rührt man zur Reinigung 30 min in 50 ml einer 0,5%igen Leonillösung, wässert, trocknet und extrahiert 12 Std im SOXHLET mit Petroläther. Inzwischen bereitet man eine Lösung von 0,5 g Dinitrofluorbenzol in 30 ml Alkohol und eine Lösung von 0,5 g Natriumhydrogencarbonat in 10 ml Wasser, vermischt sie miteinander und suspendiert darin die gereinigte Polyamidprobe. Nach einer Reaktionszeit von 8 Std bei 20° C oder 2—3 Std bei 40° C wäscht man die Probe mit Wasser, verdünnter Essigsäure (p_H 5) und extrahiert Reste von überschüssigem Dinitrofluorbenzol mit Äthanol im SOXHLET während 4 Std. Nach dem Trocknen löst man in 100 ml heißem Propargylalkohol, läßt abkühlen, filtriert klar und colorimetriert bei 420 mμ. Da die so bereitete 1%ige Lösung übersättigt ist und zu Ausfällungen neigt, verdünnt man sie zweckmäßigerweise auf 0,5 oder gar 0,2%, sofern ein besonders empfindliches Photometer zur Verfügung steht. Die Ergebnisse sind auf 5% reproduzierbar. Gegenüber denen der Salzsäurebindungsmethode von E. ELÖD und H. G. FRÖHLICH[1] liegen sie etwas niedriger. F. NEUMANN.

Zur direkten Bestimmung von Sauerstoff in Kautschuk stellen A. D. KIRSHENBAUM und A. G. STRENG[2] vergleichende Versuche an zwischen der SCHÜTZE-UNTERZAUCHER-Methode[3] und einer mit ^{18}O arbeitenden isotopischen Methode[4]. Die erste Methode liefert um 7—50% tiefere Werte als die letzte, während die Ergebnisse dieser Methode mit der nach der Oxydation festgestellten Gewichtszunahme der Proben jeweils übereinstimmen. H. E. FREY.

Zur schnellen mikrovolumetrischen Bestimmung des Kaliums in Pflanzen verwendet A. M. AMIN[5] die Fällung mit Tetraphenylbornatrium. Der Niederschlag wird entweder verascht und das dabei entstehende Metaborat titriert[6] oder mit Quecksilberoxyd umgesetzt, wobei die nach der Gleichung $KB(C_6H_5)_4 + 4HgCl_2 + 3H_2O = KCl + 3HCl + 4HgC_6H_5Cl + H_3BO_3$ gebildete Salzsäure mit Alkali titriert wird[7]. Die Methode liefert gute Werte bei 30—3000 μg K. — *Bestimmung von Kalium im Tabak.* 1 g der bei 100° C getrockneten und gepulverten Blätter wird im Platintiegel 30 min auf 400 ± 10° C erhitzt und mit 0,05n Salzsäure ausgezogen. Die Lösung wird filtriert, das Filter bei 600° C verascht, der Rückstand ebenfalls mit Salzsäure extrahiert. Man filtriert und verdünnt die vereinigten Extrakte im Meßkolben auf 100 ml. Von dieser Lösung werden 1—2 ml im Platintiegel auf

[1] Melliand Textilber. **30**, 239 (1949).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 638—640 (1953). Temple Univ., Philadelphia, Pa. (USA).

[3] SCHÜTZE, M., diese Z. **118**, 241, 245 (1939); UNTERZAUCHER, J., Ber. dtsch. chem. Ges. **73** B, 391 (1940).

[4] GROSSE, A. V., A. D. KIRSHENBAUM and S. G. HINDIN, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2119 (1946); GROSSE, A. V., S. G. HINDIN and A. D. KIRSHENBAUM, Analyt. Chemistry **21**, 386 (1949); vgl. diese Z. **131**, 380 (1950).

[5] Chemist-Analyst **43**, 4—6 (1954). Univ. of Cairo, Giza (Ägypten).

[6] FLASCHKA, H., A. HOLASEK u. A. M. AMIN: Diese Z. **138**, 161 (1953).

[7] FLASCHKA, H., A. M. AMIN u. A. HOLASEK: Diese Z. **138**, 241 (1953).

70° C erwärmt und mit einer 3%igen Lösung von Tetraphenylbornatrium gefällt. Nach dem Abkühlen wird mit Filterstäbchen filtriert, erst mit einigen Tropfen Wasser und dann mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von Tetraphenylborkalium gewaschen. Der Niederschlag wird nach H. Flaschka u. Mitarb.[1, 2] weiterbehandelt. Wenn weniger als 100 μg K vorliegen, empfiehlt es sich, mit den Reagenzien einen Blindwert zu ermitteln. G. Denk.

Für die Bestimmung kleiner Bormengen in Holz verbessert B. A. Ripley-Duggan[3] das Chinalizarinverfahren durch Erhöhung der Reagensmenge[4]. — *Ausführung:* Holzstückchen im Gewicht von höchstens etwa 50 mg mit einem Gehalt von 0—100 μg H_3BO_3 ($\sim$ 0—17 μg B) werden im Porzellantiegel mit 2 ml 0,2%iger Bariumhydroxydlösung befeuchtet und dann vorsichtig bei 600° C verascht. Den Rückstand behandelt man mit 2 ml 0,36 n Schwefelsäure und zentrifugiert. 1 ml der klaren, borsäurehaltigen Lösung wird mit 8 ml 99,2%iger Schwefelsäure versetzt und abgekühlt. Nun fügt man 2 ml 0,01%iger Chinalizarinlösung (in 99,2%iger Schwefelsäure) zu und füllt schließlich mit 99,2%iger Schwefelsäure auf 11,5 ml auf. Man läßt im verschlossenen Kölbchen über Nacht stehen und bestimmt die Absorption mit einem Beckman-Spektrophotometer Mod. DU in einer 10 mm-Küvette bei 620 mμ und 38 mμ Bandbreite gegen einen Blindwert mit 1 ml Wasser. Die Eichkurve wird mit Borsäuretestlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und reicht von 0—50 μg Borsäure. Die Streuung in der Reproduzierbarkeit der Werte liegt um $\pm$ 2%. H. Pohl.

Die polarographische Bestimmung von Pb-, Cu-, Cd-, Ni-, Zn- und Fe-Spuren in organischem Material (Cellulose, Carboxymethylcellulose, Hefe) bietet nicht allein den besonderen Vorteil, daß die Analyse dieser 6 Elemente in nur 2 Polarogrammen möglich ist, sondern auch, daß sie bei geeigneter Durchführung schnell möglich ist. Nach E. Wåhlin[5] werden hierzu 5 g Probe (z. B. Cellulose oder Carboxymethylcellulose) mit 18 ml konz. Salpetersäure und 15 ml konz. Überchlorsäure auf 250—300° C erhitzt und nach Abdampfen der Überchlorsäure in 5 ml Wasser aufgenommen (getrocknete Hefe wird besser mit 35 ml konz. Salpetersäure und 15 ml konz. Überchlorsäure je 5 g bei etwa 150° C zerstört). Nach Verdünnen auf das 10fache wird zur polarographischen Analyse auf Blei dieses zusammen mit Eisen (gegebenenfalls werden 0,5 ml 1 m Fe^{III}-Lösung zugesetzt) durch Zugabe von 3 ml konz. Ammoniak gefällt und aus dem durch Glaswolle abfiltrierten Niederschlag nach Anfeuchten mit 2 n Salzsäure mit 3 ml Wasser herausgewaschen. Diese Lösung wird auf dem Dampfbad bis zum Beginn einer Eisenhydroxydfällung mit gesätt. Sodalösung versetzt und dann mit wenigen Tropfen n Salzsäure wieder geklärt. Durch Zugabe von etwa 50 mg Hydroxylaminchlorid wird Fe^{III} zu Fe^{II} reduziert, dann wird auf 10 ml aufgefüllt und polarographiert (t = 4,1 sec bei 1,0 V in der Probelösung, m = 2,2 mg sec^{-1}, 3 m Natriumnitratlösung als Brücke zur gesätt. Kalomelelektrode). — Zur Eisenbestimmung wird eine zweite naß veraschte Probe mit gesätt. Sodalösung neutralisiert, es wird mit 1 ml 0,1 n Überchlorsäure wieder angesäuert und dann auf 10 ml aufgefüllt. Noch vor Eintauchen

[1] Flaschka, H., A. Holasek u. A. M. Amin: Diese Z. **138**, 161 (1953).

[2] Flaschka, H., A. M. Amin u. A. Holasek: Diese Z. **138**, 241 (1953).

[3] Analyst (London) **78**, 183—185 (1953). Domin. Lab., Auckland, Neu-Seeland (Australien).

[4] Vgl. die ähnliche Arbeitsweise bei D. Mac Dougall und D. A. Biggs, Analyt. Chemistry **24**, 566 (1952); vgl. diese Z. **139**, 381 (1953).

[5] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **7**, 956—968 (1953). Royal Inst. Technology, Stockholm (Schweden).

der Tropfelektrode wird 10 min mit Stickstoff durchlüftet und dann sofort polarographiert. Zur Auswertung des Polarogramms auf den Eisengehalt wird der Diffusionsstrom bei 0 V abgelesen und um die Anzeige der Galvanometer-Nullinie korrigiert. Wird in dieser Lösung mit 0,1 g Hydroxylaminsulfat auf dem Dampfbad das Eisen reduziert, nach Abkühlen 1 ml reinstes Pyridin zugefügt und sorgfältig mit Stickstoff durchlüftet, so können in dieser Lösung auch Cu, Cd, Ni und Zn bestimmt werden. — Zur Erstellung der Eichkurven wird Filtrierpapier (mit 4 n Salzsäure gut gewaschen) nach Zusatz bekannter Kationmengen in gleicher Weise behandelt.

Die Bleianalyse wird nur durch Thallium gestört, bei der Eisenbestimmung stören Mo und V (die Analyse muß dann in veränderter Grundlösung ausgeführt werden). In der verwendeten Pyridinpufferlösung fällt die Cu-Stufe mit der Pb-Stufe zusammen und muß daher bei Gegenwart von Blei entsprechend der gesonderten Bleibestimmung korrigiert werden. Hier stören sonst nur Chloride. Die Zn-Stufe wird durch Co beeinflußt (u. U. gesonderte Analyse nach E. Gagliardo[1]). Aus 180 Bestimmungen wurde als mittlere Abweichung erhalten ± 2 bei 10^{-2} und $\pm 0{,}4$ bei $2 \cdot 10^{-4}$ %. Selbst in 10^{-5} m Lösung steigt der Fehler nicht über 4—5%. K. Cruse.

Zur Bestimmung von Molybdän in Pflanzensubstanzen modifizierten C. M. Johnson und T. H. Arkley[2] die Thiocyanatstannochloridmethode, indem sie für die Extraktion des farbigen Molybdän-Thiocyanatkomplex ein Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff-Isoamylalkohol verwenden, das schwerer ist als Wasser (D 1,19). Es läßt sich viel einfacher und genauer von der wäßrigen Phase trennen als ein leichtes Extraktionsmittel (Amylalkohol). Vor dem Zusatz von Kaliumthiocyanat wird die wäßrige Phase mit dem Extraktionsmittel gesättigt. — *Ausführung.* Man versetzt die zu untersuchende Lösung mit 10 ml eisenhaltiger Salzsäure (0,5 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ + 560 ml konz. Salzsäure im Liter), ergänzt mit Wasser auf 45 ml, schüttelt mit 3 ml CCl_4-Isoamylalkoholgemisch 2 min kräftig und entfernt den ungelösten Rest nach der Phasentrennung. Dann fügt man je 1,0 ml 40%ige $SnCl_2$-Lösung (in 6,5 n Salzsäure) und 40%ige KSCN-Lösung zu, mischt und schüttelt kräftig mit 1,00 ml Extraktionsgemisch aus. Die Extinktion wird bei 470 mμ gegen Wasser gemessen. — Vergleichende Bestimmungen zeigen, daß die vorgeschlagene Modifikation genauere Werte und in den Parallelbestimmungen eine geringere Streuung ergibt als die bisherige Arbeitsweise. W. Grütz.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Lignin in verholzten pflanzlichen Geweben nach K. Kürschner und T. Švejcpacherová[3] besteht darin, daß unter Einwirkung von 82%iger Schwefelsäure bei 200° C die für Lignin charakteristische Methoxylgruppe abgespalten und als Methylalkohol bestimmt wird. Der Methylalkohol wird durch Destillation in alkalischem Medium von anderen Beimengungen wie Aldehyden und Säuren gereinigt, in alkalischer Lösung bei Siedehitze mit Kaliumpermanganat zu CO_2 oxydiert und der Überschuß an Oxydationsmittel zurücktitriert. Parallel wird ein Blindversuch durchgeführt. Durch Multiplikation der Methoxylzahl mit dem Faktor 5,5 erhält man den Ligningehalt für Nadelholz, mit dem Faktor 4 für Laubholz. Die Methode kann angewandt werden zur Bestimmung von Lignin in allen lignifizierten Geweben, in Blättern, Nadeln, Humus usw. — Die Analyse erfolgt in der in Abb. 1 (S. 240) skizzierten Apparatur. Man bringt in die Vorlage (100 ml-Kolben) 5 ml Wasser und verbindet mit dem Kühler. In den 300 ml-Kolben *a* werden 0,1000 g Holzsubstanz eingewogen, bei Substanzen

[1] Ricerca sci. **20**, 808 (1950).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 572—574 (1954). Univ. Berkeley, Calif. (USA).

[3] Ž. prikl. Chim. (J. angew. Chem.) **26**, 1176—1185 (1953) [Russisch]. Wiss. Inst. f. Holzind. und slovakische Akad. der Wissensch. Bratislava (ČSR.).

mit höherem Methoxylgruppengehalt beträgt die Einwaage 0,0250 g. Die Substanz wird mit 10 ml 82%iger Schwefelsäure übergossen und der Kolben an den Kühler angeschlossen. Der Dreiweghahn am Tropftrichter wird so gestellt, daß der Kolben mit der Außenluft verbunden ist. Der Hahn zwischen dem Kühler und der Vorlage ist geöffnet. Man erhitzt den Kolben a in 5 min zum Sieden und hält 1 min kochend. Nun wird der Hahn zur Vorlage geschlossen und nach 1 min wieder geöffnet. Nach 3 min läßt man aus dem Trichter durch den Dreiweghahn 10 ml Wasser in den Kolben *a* fließen, erhitzt 20 min und destilliert dann das Wasser ab. Der Kolben wird geleert, gereinigt, der Inhalt der Vorlage in den Kolben zurückgegeben, worauf man 5 Plätzchen Natriumhydroxyd und 1 Tropfen Methylorangelösung zufügt. Die Vorlage wird mit 10 ml Wasser gefüllt. Man destilliert $^3/_4$ des Inhalts in 20—30 min über, spült den Kühler mit 5 ml Wasser und überführt das Destillat mit Waschflüssigkeit in einen 100 ml-Meßkolben. 50 ml Lösung werden mit 25 ml Kaliumpermanganatlösung (9,75 g in 1 l Wasser) vermischt und mit 10 ml 15%iger Natronlauge versetzt. Das Gemisch wird 2 Std unter Rückfluß gekocht, dann werden sofort 25 ml 2%ige Oxalsäurelösung und 10 ml 52,5%ige Schwefelsäure zugefügt. Die farblose Lösung wird mit einer Kaliumpermanganatlösung (1,58 g in 1 l Wasser) bis zur beständigen Rosafärbung titriert. Gleichzeitig wird ein Blindversuch durchgeführt.

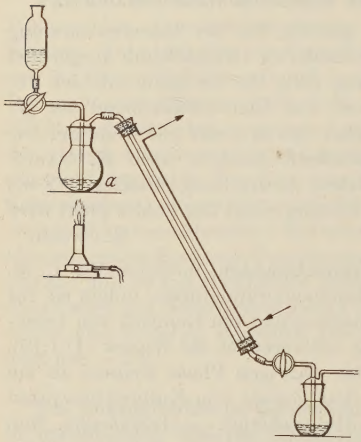


Abb. 1.
Apparat zur Ligninbestimmung nach Kürschner und Švejcpacherová.

Die Bestimmung von Methoxyl nach der oben beschriebenen Methode[1] gibt nach K. Kürschner und T. Švejcpacherová[2] abweichende Resultate, wenn die zu analysierende Substanz hauptsächlich Kohlenhydrate enthält. Die Fehler können beseitigt werden, indem man das erste Destillat 10 min lang mit 10 ml 0,5%iger Silbernitratlösung kocht. Hierbei wird der störende Stoff oxydiert, der abgespaltene Methylalkohol wird dagegen nicht angegriffen und kann wie früher durch Titration bestimmt werden. Die Abspaltung des Methylalkohols aus dem Analysenmaterial erfolgt nach der üblichen Methode durch 1minutiges Kochen von 25—100 mg Substanz mit 10 ml 82%iger Schwefelsäure. Nach Zugabe von 10 ml destilliertem Wasser wird die erste Destillation durchgeführt. Man setzt auf den Kolben mit dem Destillat einen Rückflußkühler auf und bringt am oberen Ende des Kühlers einen Tropftrichter mit 10 ml 0,5%iger Silbernitratlösung so an, daß das Rohr des Trichters 25 cm in den Kühler hineinragt. Der Kolbeninhalt wird mit 10 Plätzchen Ätznatron alkalisch gemacht, zum Sieden erhitzt und 10 min gekocht. Gleichzeitig wird die Silbernitratlösung in das siedende Gemisch getropft. Das entstehende Silberoxyd oxydiert CO zu CO_2. Nach beendeter Zugabe wird der Kolben abgekühlt, der Kühler mit wenig Wasser gespült und die zweite Destillation durchgeführt. Das Destillat der zweiten Destillation wird nach der üblichen Methode mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung oxydiert und dessen Überschuß durch Titration ermittelt.

A. Trofimow.

[1] Siehe auch K. Kürschner und T. Švejcpacherová: Technika praca **5**, 137 (1953).

[2] Ž. prikl. Chim. (J. angew. Chem.) **26**, 1186—1189 (1953) [Russisch].